(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/44270 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 51/00, C08F 291/00, 290/06, A61K 7/48, C08F 2/22, 265/04, 271/02
- (21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/13865

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. November 2001 (28.11.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 59 825.0

1. Dezember 2000 (01.12.2000) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÖFFLER, Matthias

[DE/DE]; Karl-Doenges-Strasse 13, 65527 Niedernhausen (DE). MORSCHHÄUSER, Roman [DE/DE]; Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE). SCHADE, Manfred [DE/DE]; An der Landwehr 23a, 65830 Kriftel (DE).

- (74) Anwalt: OTTO, Adalbert; Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach am Taunus (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): BR, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF COMB COPOLYMERS BASED ON ACRYLOYLDIMETHYLTAURINE ACID IN COSMETIC, PHARMA-CEUTICAL AND DERMATOLOGICAL PRODUCTS

- (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON KAMMFÖRMIGEN COPOLYMEREN AUF BASIS VON ACRYLOYLDIMETHYL-TAURINSÄURE IN KOSMETISCHEN, PHARMAZEUTISCHEN UND DERMATOLOGISCHEN MITTELN
- (57) Abstract: The invention relates to the use of copolymers which are obtained by radical copolymerisation of A) acryloyldimethyltaurine acid and/or acryloyldimethyltaurates, B) optionally, one or more additional olefinically unsaturated, non-cationic comonomers, C) optionally, one or more olefinically unsaturated, cationic comonomers, D) optionally, one or more components containing fluorine and F) optionally, one or more macromonomers, G) the copolymerisation taking place in the presence of at least one polymeric additive, H) provided that component A) is copolymerised with at least one component selected from one of the groups D) to G); as thickeners, dispersing agents, suspending agents, emulsifiers, stabilizers, solubilizers, conditioning agents, consistency-giving agents, lubricants, bonding agents and/or conditioners in cosmetic, pharmaceutical and dermatological products.
- (57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten, B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, Comonomeren, C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, D) gegebenenfalls einer oder mehreren siliziumhaltigen Komponente(n), E) gegebenenfalls einer oder mehreren oder fluorhaltigen Komponente(n), F) gegebenenfalls einem oder mehreren Makromonomeren, G) wobei die Copolymersation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs erfolgt, H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird, als Verdicker, Dispergiermittel, Suspendiermittel, Emulgator, Stabilisator, Solubilisator, Konditionierer, Konsistenzgeber, Gleitmittel, Haftmittel und/oder Conditioner in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln.

A2

0 02/44270

Beschreibung

25

30

Verwendung von kammförmigen Copolymeren auf Basis von

5 Acryloyldimethyltaurinsäure in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von kammförmigen Copolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure als Verdicker,

Dispergiermittel, Suspendiermittel, Emulgator, Stabilisator, Solubilisator, Konditionierer, Konsistenzgeber, Gleitmittel, Haftmittel und/oder Conditioner in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln.

Verbraucherwünsche und Rheologie kosmetischer Produkte sind eng miteinander verknüpft. So wird. z.B. das visuelle Erscheinungsbild einer Creme oder Lotion durch die Viskosität beeinflusst. Die sensorischen Eigenschaften, wie Konsistenz oder Verteilbarkeit bestimmen das individuelle Profil eines Kosmetikproduktes. Auch die Effektivität von Wirksubstanzen (z.B. Sonnenschutzfilter) und auch die Lagerstabilität der Formulierung steht in engem Zusammenhang mit den rheologischen Eigenschaften der Produkte.

Im kosmetischen Bereich kommt Polyelektrolyten als Verdicker und Gelbildner eine tragende Rolle zu. Stand der Technik sind insbesondere Verdicker auf Basis der Poly(meth)acrylsäure und deren wasserlöslichen Copolymeren. Die Vielfalt der möglichen Strukturen und die damit verbundenen vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten drücken sich nicht zuletzt in einer Vielzahl von Patenten aus, die seit Mitte der 70iger Jahre weltweit angemeldet wurden. Ein wesentlicher Nachteil der Verdicker auf Basis von Poly(meth)acrylsäure ist die starke pH-Abhängigkeit der Verdickungsleistung. So wird im allgemeinen ein hinreichend hohe Viskosität nur dann aufgebaut, wenn der pH Wert der Formulierung oberhalb von pH 6 eingestellt, d.h. die Poly(meth)acrylsäure in neutralisierter Form vorliegt. Ferner sind die entsprechenden Mittel empfindlich gegenüber UV-Strahlung und auch Scherung und vermitteln zudem auf der Haut

zudem ein klebriges Gefühl. Ebenso ist die Handhabung derartiger Verdicker problematisch. Da die Verdicker i.a. in saurer Form vorliegen, bedarf es bei der Formulierung eines zusätzlichen Neutralisationsschrittes.

In den 90iger Jahren wurden neuartige Verdicker auf Basis vernetzter und neutralisierter Polyacryloyldimethyltaurate in den Markt eingeführt (EP-B-0 815 828, EP-B-0 815 844, EP-B-0 815 845 und EP-A-0 850 642). Sowohl in Form des vorneutralisierten Homopolymers als auch als korrespondierendes Copolymer (**ARISTOFLEX AVC, CLARIANT GmbH) sind diese Verdicker den Poly(meth)acrylat-Typen in vieler Hinsicht überlegen. Beispielsweise zeigen

- Acryloyldimethyltaurat-basierende Verdickersysteme hervorragende
 Eigenschaften in pH-Bereichen unterhalb von pH 6, also in einem pH-Bereich, in
 dem mit herkömmlichen Poly(meth)acrylat-Verdickern nicht mehr gearbeitet
 werden kann. Hohe UV- und Scherstabilität, hervorragende viskoelastische
 Eigenschaften, leichte Verarbeitbarkeit und ein günstiges toxikologisches Profil
 des Hauptmonomeren machen Acryloyldimethyltaurat-basierende
 Verdickersysteme zu modernen, neuen Vertretern mit hohem Potenzial für die
 Zukunft.
- Im Laufe der letzten Jahre etablierte sich ein weiteres Verdickerkonzept auf dem
 20 Markt. Hierbei wurde durch hydrophobe Modifikation der konventionellen
 Poly(meth)acrylate der Zugang zu Polymeren gefunden, die sowohl verdickende
 als auch emulgierende/dispergierende Eigenschaften aufweisen. Beispiele für
 kommerzielle hydrophob modifizierte Poly(meth)acrylate sind ®PEMULEN TR-1
 und TR-2 von BF-Goodrich und ®ACULYN 22 Rohm und Haas. Da diese
 25 hydrophob modifizierte Polymere auf der Basis von (Meth)acrylsäure aufgebaut
 sind, besitzen sie auch die oben erwähnten Nachteile der Poly(meth)acrylate.

Überraschend wurde nun gefunden, dass sich eine neue Klasse von Kammpolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure (AMPS) - die sich sowohl als Verdicker, Konsistenzgeber, Emulgator, Solubilisator, Dispergator, Gleitmittel, Haftmittel, Conditioner und/oder Stabilisator eignen - hervorragend zur Formulierung von kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln geeignet sind.

10

20

25

PNSDOCID: JWO

10244270A2 I

()

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

- A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,
- B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen.
- D) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, siliziumhaltigen Komponente(n),
- E) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, fluorhaltigen Komponente(n),
 - F) gegebenenfalls einem oder mehreren einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Makromonomeren, die jeweils mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom besitzen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol aufweisen, wobei es sich bei den Makromonomeren nicht um eine siliziumhaltige Komponente D) oder fluorhaltige Komponente E) handelt,
 - G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 g/mol bis 10⁹ g/mol erfolgt,
 - H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird.
- als Verdicker, Dispergiermittel, Suspendiermittel, Emulgator, Stabilisator,

 Solubilisator, Konditionierer, Konsistenzgeber, Gleitmittel, Haftmittel und/oder

 Conditioner in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln.

Die erfindungsgemäßen Copolymere besitzen bevorzugt ein Molekulargewicht von 10^3 g/mol bis 10^9 g/mol, besonders bevorzugt von 10^4 bis 10^7 g/mol, insbesondere bevorzugt $5*10^4$ bis $5*10^6$ g/mol.

Bei den Acryloyldimethyltauraten kann es sich um die anorganischen oder organischen Salze der Acryloyldimethyltaurinsäure handeln. Bevorzugt werden die Li⁺-, Na⁺-, K⁺-, Mg⁺⁺-, Ca⁺⁺-, Al⁺⁺⁺- und/oder NH₄⁺-Salze. Ebenfalls bevorzugt sind die Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C₁-C₂₂)-Alkylreste oder (C₂-C₁₀)-Hydroxyalkylreste handeln kann. Weiterhin sind auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad bevorzugt. Es sollte angemerkt werden, dass auch Mischungen von zwei- oder mehreren der oben genannten Vertreter im Sinne der Erfindung sind.

Der Neutralisationsgrad der Acryloyldimethyltaurinsäure kann zwischen 0 und 100 % betragen, besonders bevorzugt ist ein Neutralisationsgrad von oberhalb 80 %.

- Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere beträgt der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 98 Gew.-%.
- Als Comonomere B) können alle olefinisch ungesättigten, nicht kationischen Monomere eingesetzt werden, deren Reaktionsparameter eine Copolymerisation mit Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten in den jeweiligen Reaktionsmedien erlauben.
- Als Comonomere B) bevorzugt sind ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride und Salze, sowie deren Ester mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 30.

10

 $\{-\}$

()

Als ungesättigte Carbonsäuren besonders bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Seneciosäure.

Als Gegenionen bevorzugt sind Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺, NH₄⁺, Monoalkyl-ammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkyl-ammoniumreste, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C₁-C₂₂)-Alkylreste oder (C₂-C₁₀)-Hydroxyalkylreste handeln kann. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad Anwendung finden. Der Neutralisationsgrad der Carbonsäuren kann zwischen 0 und 100% betragen.

Als Comonomere B) weiterhin bevorzugt sind offenkettige N-Vinylamide, bevorzugt N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA) und N-Vinylacetamid; cyclische N-Vinylamide (N-Vinyllactame) mit einer Ringgröße von 3 bis 9, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon

- 15 (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und Methacrylsäure, bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethyl-acrylamid, N,N-Diethylacrylamid und N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxypropylmethacrylamid und
- 20 Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)-ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylamino-methylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; 2- und 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Styrol; Acrylnitril; Vinylchlorid; Stearylacrylat; Laurylmethacrylat; Vinylidenchlorid; und/oder Tetrafluorethylen.
- Als Comonomere B) ebenfalls geeignet sind anorganische Säuren und deren Salze und Ester. Bevorzugte Säuren sind Vinylphosphonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylphosphonsäure und Methallylsulfonsäure.

Der Gewichtsanteil der Comonomere B), bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere, kann 0 bis 99,8 Gew.-% betragen und beträgt bevorzugt 0,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-%.

Als Comonomere C) kommen alle olefinisch ungesättigten Monomere mit kationischer Ladung in Frage, die in der Lage sind, in den gewählten Reaktionsmedien mit Acryloyldimethyltaurinsäure oder deren Salze Copolymere zu bilden. Die dabei resultierende Verteilung der kationischen Ladungen über die Ketten hinweg kann statistisch, alternierend, block- oder gradientenartig sein. Es sei darauf hingewiesen werden, dass unter den kationischen Comonomeren C) auch solche zu verstehen sind, die die kationische Ladung in Form einer betainischen, zwitterionischen, oder amphomeren Struktur tragen.

Comonomere C) im Sinne der Erfindung sind auch aminofunktionalisierte Precursor, die durch polymeranaloge Reaktionen in Ihre entsprechenden quaternären (z.B. Reaktion mit Dimethylsulfat, Methylchlorid), zwitterionischen (z.B. Reaktion mit Wasserstoffperoxid), betainischen (z.B. Reaktion mit

Chloressigsäure), oder amphoteren Derivate überführt werden können.

Besonders bevorzugt als Comonomere C) sind
 Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC),
 [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC),
 [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid,
 [2-Methacrylamidoethyl]trimethylammoniumchlorid,
 [2-(Acrylamido)ethyl]trimethylammoniumchlorid,

N-Methyl-2-vinylpyridiniumchlorid
N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid
Dimethylaminoethylmethacrylat,
Dimethylaminopropylmethacrylamid,

25 Methacryloylethyl-N-oxid und/oder Methacryloylethyl-betain.

Der Gewichtsanteil der Comonomeren C), bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere, kann 0,1 bis 99,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% betragen.

Als polymerisationsfähige, siliziumhaltige Komponenten D) sind alle mindestens einfach olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet, die unter den jeweils

30

5

10

()

()

7

gewählten Reaktionsbedingungen zur radikalischen Copolymerisation befähigt sind. Dabei muss die Verteilung der einzelnen silikonhaltigen Monomere über die entstehenden Polymerketten hinweg nicht notwendigerweise statistisch erfolgen. Auch die Ausbildung von beispielsweise block- (auch multiblock-) oder gradientenartigen Strukturen ist im Sinne der Erfindung. Kombinationen von zwei oder mehreren unterschiedlichen silikonhaltigen Vertretern sind auch möglich. Die Verwendung von silikonhaltigen Komponenten mit zwei oder mehr polymerisationsaktiven Gruppen führt zum Aufbau verzweigter oder vernetzter Strukturen.

10

5

Bevorzugte silikonhaltige Komponenten sind solche gemäß Formel (I).

$$R^{1} - Z - [(Si(R^{3}R^{4})-O-)_{w}-(Si(R^{5}R^{6})-O)_{x}-] - R^{2}]$$
 (1)

- Dabei stellt R¹ eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet ist. Bevorzugt stellt R¹ einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- (CH₂=CH-CO-), Methacryl- (CH₂=C[CH₃]-CO-), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.
- Zur Anbindung der silikonhaltigen Polymerkette an die reaktive Endgruppe R¹ ist eine geeignete chemische Brücke Z erforderlich. Bevorzugte Brücken Z sind -O-, -((C₁ C₅₀)Alkylen)-, -((C₆ C₃₀) Arylen)-, -((C₅ C₈) Cycloalkylen)-, -((C₁-C₅₀)Alkenylen)-, -(Polypropylenoxid)_n-, -(Polypropylenoxid)_o-, -(Polypropylenoxid)_n(Polyethylenoxid)_o-, wobei n und o unabhängig voneinander
- Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO/PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann. Weiterhin geeignet als Brückegruppierungen Z sind -((C₁ C₁₀)Alkyl)-(Si(OCH₃)₂)- und -(Si(OCH₃)₂)-.
 Der polymere Mittelteil wird durch silikonhaltige Wiederholungseinheiten
 - Der polymere Mittelteil wird durch silikonhaltige Wiederholungseinheiten repräsentiert.
- Die Reste R³, R⁴, R⁵ und R⁶ bedeuten unabhängig voneinander –CH₃, -O-CH₃, –C₆H₅ oder -O-C₆H₅.
 - Die Indizes w und x repräsentieren stöchiometrische Koeffizienten, die unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 10 bis 250, betragen.

Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Kette hinweg kann nicht nur rein statistisch, sondern auch blockartig, alternierend oder gradientenartig sein kann.

R² kann einerseits einen aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₅₀)-Kohlenwasserstoffrest symbolisieren (linear oder verzweigt) oder -OH, -NH₂, -N(CH₃)₂, -R⁷ oder für die Struktureinheit [–Z-R¹] stehen. Die Bedeutung der beiden Variablen Z und R¹ wurde bereits erklärt. R⁷ steht für weitere Si-haltige Gruppierungen. Bevorzugte R⁷-Reste sind -O-Si(CH₃)₃, -O-Si(Ph)₃, -O-Si(O-Si(CH₃)₃)₂CH₃) und -O-Si(O-Si(Ph)₃)₂Ph).

Wenn R² ein Element der Gruppe [-Z-R¹] darstellt, handelt es sich um difunktionelle, Monomere, die zur Vernetzung der entstehenden Polymerstrukturen herangezogen werden können.
 Formel (I) beschreibt nicht nur vinylisch funktionalisierte, silikonhaltige Polymerspezies mit einer polymertypischen Verteilung, sondern auch definierte
 Verbindungen mit diskreten Molekulargewichten.

Besonders bevorzugte silikonhaltige Komponenten sind die folgenden acrylischoder methacrylisch modifizierten silikonhaltigen Komponenten:

Methacryloxyproplydimethylsilyl endgeblockte Polydimethylsiloxane (f=2 bis 500)

Methacryloxypropyl endgeblockte Polydimethylsiloxane (f= 2 bis 500 bis)

25

20

10

15

Vinyldimethoxysilyl endgeblockte Polydimethylsiloxane (f=2-500)

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere kann der Gehalt an siliziumhaltigen Komponenten bis 99.9 Gew.-%, bevorzugt 0.5 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, betragen.

Als polymerisationsfähige, fluorhaltige Komponenten E) sind alle mindestens einfach olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet, die unter den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen zur radikalischen Copolymerisation befähigt sind. Dabei muss die Verteilung der einzelnen fluorhaltigen Monomere über die entstehenden Polymerketten hinweg nicht notwendigerweise statistisch erfolgen. Auch die Ausbildung von beispielsweise block- (auch multiblock-) oder gradientenartigen Strukturen ist im Sinne der Erfindung. Kombinationen von zwei oder mehreren unterschiedlichen, fluorhaltigen Komponenten E) ist auch möglich, wobei dem Experten klar ist, dass monofunktionelle Vertreter zur Bildung kammförmiger Strukturen führen, wohingegen di-, tri- oder polyfunktionelle Komponenten E) zu zumindest teilvernetzten Strukturen führen.

20 Bevorzugte fluorhaltige Komponenten E) sind solche gemäß Formel (II).

$$R^{1}-Y-C_{r}H_{2r}C_{s}F_{2s}CF_{3} \qquad (II)$$

Dabei stellt R¹ eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet ist. Bevorzugt stellt R¹ ein Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- (CH₂=CH-CO-), Methacryl- (CH₂=C[CH₃]-CO-), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, besonders bevorzugt einen Acryl- und Methacrylrest, dar.

-BNSDOCID: <WO - -0244270A2-1-3

- 10

15

25

30

Zur Anbindung der fluorhaltigen Gruppierung an die reaktive Endgruppe R¹ ist eine geeignete chemische Brücke Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind --O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH₂-CH(O-)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-, -O-SO₂-O-,-O-S(O)-O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH-, -N(CH₃)-, -O-(C₁-C₅₀)Alkyl-O-, -O-Phenyl-O-, -O-Benzyl-O-, -O-(C₅-C₈)Cycloalkyl-O-, -O-(C₁-C₅₀)Alkenyl-O-, -O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_n-, -O-(CH₂-CH₂-O)_n- und -O-([CH-CH₂-O]_n-[CH₂-CH₂-O]_m)_o-, wobei n, m und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO- und PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann. Bei r und s handelt es sich um stöchiometrische Koeffizienten, die unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten.

Bevorzugte fluorhaltige Komponenten E) gemäß Formel (II) sind Perfluorhexylethanol-methacrylat, Perfluorhexoylpropanol-methacrylat, Perfluoroctyethanol-methacrylat,

Perfluoroctylpropanol-methacrylat,
Perfluorhexylethanolylpolygycolether-methacrylat,
Perfluorhexoyl-propanolyl-poly-[ethylglykol-co-propylenglycolether]-acrylat,
Perfluoroctyethanolyl-poly-[ethylglykol-blockco-propylenglycolether]-methacrylat,
Perfluoroctylpropanolyl-polypropylen-glycolether-methacrylat.

Bezogen auf die Gesamtmasse des Copolymeren kann der Gehalt an fluorhaltigen Komponenten bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, betragen.

Bei den Makromonomeren F) handelt sich um mindestens einfach olefinisch funktionalisierte Polymere mit einer oder mehreren diskreten Wiederholungseinheiten und einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol. Bei der Copolymerisation können auch Mischungen chemisch unterschiedlicher Makromonomere F) eingesetzt werden. Bei den Makromonomeren handelt es sich um polymere Strukturen, die aus einer oder mehreren Wiederholungseinheit(en) aufgebaut sind und eine für Polymere charakteristische Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

(-)

1)

Bevorzugt als Makromonomere F) sind Verbindungen gemäß Formel (III).

$$R^1 - Y - [(A)_v - (B)_w - (C)_x - (D)_z] - R^2$$
 (III)

- R¹ stellt eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen darstellt, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet sind. Bevorzugt stellt R¹ einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- (CH₂=CH-CO-), Methacryl- (CH₂=C[CH₃]-CO-), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.
- Zur Anbindung der Polymerkette an die reaktive Endgruppe ist eine geeignete verbrückende Gruppe Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH₂-CH(O-)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂O-, -O-SO₂-O-, -O-SO₂-O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH- und -N(CH₃)-, besonders bevorzugt -O-.
- Der polymere Mittelteil des Makromonomeren wird durch die diskreten Wiederholungseinheiten A, B, C und D repräsentiert. Bevorzugte Wiederholungseinheiten A,B,C und D leiten sich ab von Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien,
- lsopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid.

 Die Indizes v, w, x und z in Formel (III) repräsentieren die stöchiometrische Koeffizienten betreffend die Wiederholungseinheiten A, B, C und D. v, w, x und z betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe der vier Koeffizienten im Mittel ≥ 1 sein muss.
- Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein.
 R² bedeutet einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₅₀)-Kohlenwasser-stoffrest, OH, -NH₂, -N(CH₃)₂ oder ist gleich der Struktureinheit [-Y-R¹].
- 30 Im Falle von R² gleich [-Y-R¹] handelt es sich um difunktionelle Makromonomere, die zur Vernetzung der Copolymere geeignet sind.

Besonders bevorzugt als Makromonomere F) sind acrylisch- oder methacrylisch monofunktionalisierte Alkylethoxylate gemäß Formel (IV).

$$R^3$$
 Y
 EO
 V
 PO
 W
 R^6
 (IV)

5

15

R₃, R₄, R₅ und R₆ bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder n-aliphatische, iso-aliphatische, olefinische, cycloaliphatische, arylaliphatische oder aromatische (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffreste.

Bevorzugt sind R₃ und R₄ gleich H oder -CH₃, besonders bevorzugt H; R₅ ist gleich H oder -CH₃; und R₆ ist gleich einem n-aliphatischen, iso-aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C₁-C₃₀)-Kohlenwasserstoffrest.

v und w sind wiederum die stöchiometrischen Koeffizienten betreffend die Ethylenoxideinheiten (EO) und Propylenoxideinheiten (PO). v und w betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe aus v und w im Mittel ≥ 1 sein muss. Die Verteilung der EO- und PO-Einheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein. Y steht für die obengenannten Brücken.

20 Weiterhin insbesondere bevorzugte Makromonomeren F) haben die folgende Struktur gemäß Formel (IV):

Bezeichnung	R ³	R⁴	R ⁵	R ⁶	V	w
®LA-030-methyacrylat	Н	Н	-CH₃	-Lauryl	3	0
®LA-070-methacrylat	Н	Н	-CH ₃	-Lauryl	7	0
®LA-200-methacrylat	Н	Н	-CH ₃	-Lauryl	20	0
®LA-250-methacrylat	Н	H	-CH ₃	-Lauryl	25	0
®T-080-methyacrylat	H	Н	-CH ₃	-Talk	8	0
®T-080-acrylat	Н	Н	Н	-Talk	8	0

Bezeichnung	R ³	R⁴	R ⁵	R ⁶	V	W
®T-250-methyacrylat	Н	Н	-CH₃	-Talk	25	0
®T-250-crotonat	-CH ₃	Н	-CH ₃	-Talk	25	0
®OC-030-methacrylat	H	Н	-CH ₃	-Octyl	3	0
®OC-105-methacrylat	H.	Н	-CH ₃	-Octyl	10	5
®Behenyl-010-methyaryl	Н	H	Н	-Behenyl	10	0
®Behenyl-020-methyaryl	Н	H	Н	-Behenyl	20	0
®Behenyl-010-senecionyl	-CH₃	-CH₃	Н	-Behenyl	10	0
®PEG-440-diacrylat	Н	Н	Н	-Acryl	10	0
®B-11-50-methacrylat	Н	H	-ČH₃	-Butyl	17	13
®MPEG-750-methacrylat	Н	H	-CH₃	-Methyl	18	0
®P-010-acrylat	Н	H	Н	-Phenyl	10	0
®O-050-acrylat	Н	H	H	-Oleyl	5	0

Weiterhin als Makromonomere F) insbesondere geeignet sind Ester der (Meth)acrylsäure mit

(C₁₀-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® C-080)

C₁₁-Oxoalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol[®] UD-080)

(C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 7 EO-Einheiten (Genapol[®] LA-070)

(C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 11 EO-Einheiten (Genapol[®] LA-110)

(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® T-080)

(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 15 EO-Einheiten (Genapol® T-150)

10 (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 11 EO-Einheiten (Genapol® T-110)

(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglycolethern mit 20 EO-Einheiten (Genapol® T-200)

(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglycolethern mit 25 EO-Einheiten (Genapol® T-250)

(C₁₈-C₂₂)-Fettalkoholpolyglycolethern mit 25 EO-Einheiten und/oder

iso- $(C_{16}\text{-}C_{18})$ -Fettalkoholpolyglycolethern mit 25 EO-Einheiten

15 Bei den Genapol®-Typen handelt es sich um Produkte der Firma Clariant, GmbH.

Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht der Makromonomeren F) 200 g/mol bis

10⁶ g/mol, besonders bevorzugt 150 bis 10⁴ g/mol und insbesondere bevorzugt 200 bis 5000 g/mol.

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere können geeignete

Makromonomere bis zu 99,9 Gew.-% eingesetzt werden. Bevorzugt finden die
Bereiche 0,5 bis 30 Gew.-% und 70 bis 99,5 Gew.-% Anwendung. Besonders
bevorzugt sind Anteile von 1 bis 20 Gew.-% und 75 bis 95 Gew.-%.

Bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), C) und D) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), C) und E) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) C) und F) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A), D) und F) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und F) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und D) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation mindestens der Komponenten A) und E) erhältlich sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs G) durchgeführt, wobei das Additiv G) vor der eigentlichen Copolymerisation dem Polymerisationsmedium ganz- oder teilweise gelöst zugegeben wird. Die Verwendung von mehreren Additiven G) ist

(-)

ebenfalls erfindungsgemäß. Vernetzte Additive G) können ebenfalls verwendet werden.

Die Additive G) bzw. deren Mischungen müssen lediglich ganz oder teilweise im gewählten Polymerisationsmedium löslich sein. Während des eigentlichen Polymerisationsschrittes hat das Additiv G) mehrere Funktionen. Einerseits verhindert es im eigentlichen Polymerisationsschritt die Bildung übervernetzter Polymeranteile im sich bildenden Copolymerisat und andererseits wird das Additiv G) gemäß dem allgemein bekannten Mechanismus der Pfropfcopolymerisation statistisch von aktiven Radikalen angegriffen. Dies führt dazu, dass je nach Additiv

G) mehr oder weniger große Anteile davon in die Copolymere eingebaut werden. Zudem besitzen geeignete Additive G) die Eigenschaft, die Lösungsparameter der sich bildenden Copolymere während der radikalischen Polymerisationsreaktion derart zu verändern, dass die mittleren Molekulargewichte zu höheren Werten verschoben werden. Verglichen mit analogen Copolymeren, die ohne den Zusatz der Additive G) hergestellt wurden, zeigen solche, die unter Zusatz von Additiven G) hergestellt wurden, vorteilbaftenweise eine signifikant höhere Vielkesität in

G) hergestellt wurden, vorteilhafterweise eine signifikant höhere Viskosität in wässriger Lösung.

Bevorzugt als Additive G) sind in Wasser und/oder Alkoholen, bevorzugt in

t-Butanol, lösliche Homo- und Copolymere. Unter Copolymeren sind dabei auch solche mit mehr als zwei verschiedenen Monomertypen zu verstehen.

Besonders bevorzugt als Additive G) sind Homo- und Copolymere aus N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acryloyldimethyltaurinsäure, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylmethylacetamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid,

25 Hydroxyethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC); Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole. Insbesondere bevorzugt als Additive G) sind Polyvinylpyrrolidone (z.B. Luviskol K15[®], K20[®] und K30[®] von BASF), Poly(N-Vinylformamide), Poly(N-

Vinylcaprolactame) und Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid und/oder Acrylsäure, die auch teilweise oder vollständig verseift sein können. Das Molekulargewicht der Additive G) beträgt bevorzugt 10² bis 10⁷ g/mol, besonders bevorzugt 0,5*10⁴ bis 10⁶ g/mol.

Die Einsatzmenge des polymeren Additivs G) beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der bei der Copolymerisation zu polymerisierenden Monomere, bevorzugt 0,1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 1,5 bis 10 Gew.-%.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Copolymere vernetzt, d.h. sie enthalten Comonomere mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Vinylgruppen.

Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacrylamid; Methylenbismethacrylamid;

- Diacrylate und Triacrylate bzw. -methacrylate, besonders bevorzugt Butandiolund Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA)
 und Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA); Allylverbindungen, bevorzugt
 Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester,
- 15 Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin; Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

 Insbesondere bevorzugt als Vernetzer ist Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA).

Der Gewichtsanteil an vernetzenden Comonomeren beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere, bevorzugt bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 7 Gew.-%.

Als Polymerisationsmedium können alle organischen oder anorganischen Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhalten und vorteilhafterweise die Bildung mittlerer oder hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser; niedere Alkohole; bevorzugt Methanol, Ethanol, Propanole, iso-, sec.- und t-Butanol, insbesondere bevorzugt t-Butanol; Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und Mischungen der vorgenannten Verbindungen.

30

25

Die Polymerisationsreaktion erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck. Gegebenenfalls

(-)

()

kann die Polymerisation auch unter einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische
 Strahlen, mechanische Energie oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren, wie organische Peroxide, z.B. Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Dilauroylperoxid oder Azoinitiatoren, wie z.B. Azodiisobutyronitril (AIBN), verwendet werden.
 Ebenfalls geeignet sind anorganische Peroxyverbindungen, wie z.B. (NH₄)₂S₂O₈,
 K₂S₂O₈ oder H₂O₂, gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln (z.B. Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat etc.) oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure (z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure etc.) enthalten.

Als Polymerisationsmedium können alle Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich 15 radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhalten und die Bildung hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser und niedere, tertiäre Alkohole oder Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 C-Atomen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsweise wird t-Butanol als Reaktionsmedium verwendet. Mischungen aus zwei- oder mehreren Vertretern 20 der beschriebenen potentiellen Lösungsmitteln sind selbstverständlich ebenfalls erfindungsgemäß. Dies schließt auch Emulsionen von nicht miteinander mischbaren Solventien ein (z.B. Wasser / Kohlenwasserstoffe). Grundsätzlich sind alle Arten der Reaktionsführung geeignet, die zu den erfindungsgemäßen Polymerstrukturen führen (Lösungspolymerisation, Emulsionsverfahren, 25 Fällungsverfahren, Hochdruckverfahren, Suspensionsverfahren, Substanzpolymerisation, Gelpolymerisation usw.). Bevorzugt eignet sich die Fällungspolymerisation, besonders bevorzugt die

Die nachfolgende Auflistung zeigt 67 Copolymere, die für die erfindungsgemäßen Verwendungen besonders geeignet sind. Die verschiedenen Copolymere Nr. 1 bis Nr. 67 sind gemäß den folgenden Herstellverfahren 1, 2, 3 und 4 erhältlich.

Fällungspolymerisation in tert.-Butanol.

30.

Verfahren 1:

Diese Polymere sind nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol herstellbar. Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 60°C durch Zugabe des entsprechenden t-Butanol löslichen Initiators (bevorzugt Dilauroylperoxid) gestartet. Die Polymere werden nach beendeter Reaktion (2 Stunden) durch Absaugen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

10 Verfahren 2:

5

20

25

Diese Polymere sind nach dem Gelpolymerisationsverfahren in Wasser herstellbar. Dabei werden die Monomere in Wasser gelöst, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 65°C durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt Na₂S₂O₈) gestartet. Die Polymergele werden anschließend zerkleinert und nach Trocknung die Polymere isoliert.

Verfahren 3:

Diese Polymere sind nach dem Emulsionsverfahren in Wasser herstellbar. Dabei werden die Monomere in einer Mischung aus Wasser/organ. Lösungsmittel (bevorzugt Cyclohexan) unter Verwendung eines Emulgators emulgiert, die Reaktionsmischung mittels N₂ inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 80°C durch Zugabe von geeigneten Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt Na₂S₂O₈) gestartet. Die Polymeremulsionen werden anschließend eingedampft (Cyclohexan fungiert als Schlepper für Wasser) und dadurch die Polymere isoliert.

Verfahren 4:

Diese Polymere sind nach dem Lösungsverfahren in organischen Lösungsmitteln
(bevorzugt Toluol, z.B. auch tert. Alkohole) herstellbar. Dabei werden die
Monomere im Lösungsmittel vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und
anschließend die Reaktion nach Anheizen auf 70°C durch Zugabe von geeigneten
Initiatoren- oder Initiatorsystemen (bevorzugt Dilauroylperoxid) gestartet. Die

Polymere werden durch Abdampfen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

Polymere mit hydrophoben Seitenketten, unvernetzt

Nr.	Zusammens	etzung	Herstellverfahren
1	95 g AMPS	5 g Genapol T-080	1
2	90 g AMPS	10 g Genapol T-080	1
3	85 g AMPS	15 g Genapol T-080	1
4	80 g AMPS	20 g Genapol T-080	1
5	70 g AMPS	30 g Genapol T-080	· 1
6	50 g AMPS	50 g Genapol T-080	3
7	40 g AMPS	60 g Genapol T-080	3
8	30 g AMPS	70 g Genapol T-080	3
9	20 g AMPS	80 g Genapol T-080	3
10	60 g AMPS	60 g BB10	4
11	80 g AMPS	20 g BB10	4
12	90 g AMPS	10 g BB10	3
13	80 g AMPS	20 g BB10	1
14	80 g AMPS	20 g Genapol LA040	1

Polymere mit hydrophoben Seitenketten, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
15	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 0.6g AMA	1
16	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 0,8 AMA	1
17	80 g AMPS 20 g Genapol LA040 1,0 g AMA	1
18	628,73 g AMPS 120,45 g Genapol T-250 6,5 g TMPTA	2
19	60 g AMPS 40 g BB10 1,9 g TMPTA	4
20	80 g AMPS 20 g BB10 1,4 g TMPTA	4
21	90 g AMPS 10 g BB10 1,9 g TMPTA	4
22	80 g AMPS 20 g BB10 1,9 g TMPTA	4

Nr.	Zusammensetzung		Herstellverfahren
23	60 g AMPS 40 g BB10	1,4 g TMPTA	4 .

Polymere mit hydrophoben Seitenketten, vernetzt, gepfropft

Nr.	Zusammens	Herstellverfahren			
24	95 g AMPS	5 g BB10,	1,9 g TMPTA,	1 g Poly-NVP	1
25	90 g AMPS	10 g BB10,	1,9 g TMPTA,	1 g Poly-NVP	1
26	85 g AMPS	15 g BB10,	1,9 g TMPTA,	1 g Poly-NVP	1
27	90 g AMPS	10 g BB10,	1,9 g TMPTA,	1 g Poly-NVP	1

5 Polymere mit siliziumhaltigen Gruppen, unvernetzt

Nr.	Zusammenset	zung	Herstellverfahren
28	80 g AMPS,	20 g Silvet 867	1
29	80 g AMPS,	50 g Silvet 867	4

Polymere mit siliziumhaltigen Gruppen, vernetzt

Nr.	Zusammensetzung	•	Herstellverfahren
30	80 g AMPS, 20 g Silvet 867,	0,5 g MBA	4
31	80 g AMPS, 20 g Silvet 867,	1,0 g MBA	1
32	60 g AMPS, 40 g Y-12867,	0,95 g AMA	1
33	80 g AMPS, 20 g Y-12867,	0,95 g AMA	1
34	90 g AMPS, 10 g Y-12867,	0,95 g AMA	1
35	60 g AMPS, 40 g Silvet 7280,	0,95 g AMA	1
36	80 g AMPS, 20 g Silvet 7280,	0,95 g AMA	1
37	90 g AMPS, 10 g Silvet 7280,	0,95 g AMA	1
38	60 g AMPS, 40 g Silvet 7608,	0,95 g AMA	1
39	80 g AMPS, 20 g Silvet 7608,	0,95 g AMA	1
40	90 g AMPS, 10 g Silvet 7608,	0,95 g AMA	1

Polymere mit hydrophoben Seitenketten und kationischen Gruppen, unvernetzt

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
41	87,5 g AMPS, 7,5 g Genapol T-110, 5 g DADMAC	. 2
42	40 g AMPS, 10 g Genapol T110, 45 g Methacrylamid	2
43	55 g AMPS, 40 g Genapol LA040, 5 g Quat	1
44	75 g AMPS, 10 g BB10, 6,7 g Quat	1

Polymere mit hydrophoben Seitenketten und kationischen Gruppen, vernetzt

5

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
45	60 g AMPS, 20 g Genapol T-80, 10 g Quat, 10 g HEMA	1
46	75 g AMPS, 20 g GenapolT-250, 5 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
47	75 g AMPS, 20 g GenapolT-250, 10 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
48	75 g AMPS, 20 g GenapolT-250, 20 g Quat, 1,4 g TMPTA	1

Polymere mit fluorhaltigen Gruppen

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
49	94 g AMPS, 2,02 g Fluowet AC 600	1
50	80 g AMPS,	3
	20 g Perfluoroctylpolyethylenglykolmethacrylat, 1 g Span 80	

10 Polymere mit fluorhaltigen Gruppen, gepfropft

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
51	80 g AMPS, 10 g Fluowet AC 600, 5 g Poly-NVP	1
52	70 g AMPS, 8 g Perfluoroctylethyloxyglycerinmethacrylat,	4
	5 g Poly-NVP	

Multifunktionelle Polymere

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
53	80 g AMPS, 10 g Genapol LA070, 10 g Silvet 7608,	1
	1,8 g TMPTA	
54	70 g AMPS, 5 g N-Vinylpyrrolidon, 15 g Genapol T-	4
	250 methacrylat, 10 g Quat, 10 g Poly-NVP	
55	80 g AMPS, 5 g N-Vinylformamid, 5 g Genapol O-150-	2
	methacrylat, 10 g DADMAC, 1,8 g TMPTA, 8 g Poly-N-	
	Vinylformamid	
56	70 g AMPS, 5 g N-Vinylpyrrolidon, 15 g Genapol	-1
	T-250-methacrylat, 10 g Quat, 10 g Poly-NVP	
57	60 g AMPS, 10 g Genapol-BE-020-methacrylat,	. 1
	10 g Genapol T-250-acrylat, 20 g Quat, 1 g Span 80	
58	60 g AMPS, 20 g MPEG-750-methacrylat,	1
	10 g Methacryloxypyldimethicon,	
	10 g Perfluorooctylpolyethylenglycol-methacrylat,	
	10 g Poly[N-vinylcaprolacton-co-acrylsäure] (10/90)	
59	80 g AMPS, 5 g N-Vinylformamid, 5 g Genapol O-	1
	150-methacrylat, 10 g DADMAC, 1,8 g TMPTA	
60	70 g AMPS, 10 g Genapol T-250-acrylat,	1
	5 g N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid,	
	2,5 g Silvet Y-12867,	·
ļ	2,5 g Perfluorhexylpolyethylenglykolmethacrylat,	
	10 g Polyethylenglykoldimethacrylat,	
	4 g Poly[N-Vinylcaprolactam]	
61	10 g AMPS, 20 g Acrylamid, 30 g N-2-Vinylpyrrolidon,	3
	20 g Silvet 7608, 10 g Methacryloxypyl dimethicon,	
	10 g Fluowet AC 812	
62	60 g AMPS, 10 g DADMAC, 10 g Quat, 10 g Genapol-	1
	LA-250-crotonat, 10 g Methacryloxypyldimethicon,	
	7 g Poly[acrylsäure-co-N-vinylformamid]	
63	50 g AMPS, 45 g Silvet 7608, 1,8 g TMPTA,	1
	8 g Poly[N-Vinylformamid]	

Nr.	Zusammensetzung	Herstellverfahren
64	20 g AMPS, 10 g Genapol T 110, 35 g MAA, 30 g HEMA, 5 g DADMAC	4
65	20 g AMPS, 80 g BB10, 1,4 g TMPTA	1
66	75 g AMPS, 20 g BB10, 6,7 g Quat, 1,4 g TMPTA	1
67	35 g AMPS, 60 g Acrylamid, 2 g VIFA, 2,5 g Vinylphosphonsäure, 2 Mol-% Fluowet EA-600	4

Chemische Bezeichnung der Reaktanden:

	AMPS	Acryloyldimethyltaurat, wahlweise Na- oder NH4-Salz		
5	Genapol® T-080	C ₁₆ -C ₁₈ -Fett	alkoholpolyglykolether mit 8 EO-Einheiten	
	Genapol [®] T-110	C ₁₂ -C ₁₄ -Fett	alkoholpolyglykolether mit 11 EO -Einheiten	
	Genapol® T-250	C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholpolyglycolether mit 25 EO-Einheiten		
	Genapol [®] LA-040			
	Genapol [®] LA-070	•		
10	Genapol [®] O-150 methacrylat		C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholpolyglykolether methacrylat	
			mit 15 EO-Einheiten,	
Genapol [®] LA-250 crotonat		rotonat	C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkoholpolyglykolether crotonat mit	
			25 EO-Einheiten	
	Genapol® T-250 m	ethacrylat	C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholpolyglycolether methacrylat	
15			mit 25 EO-Einheiten	
	Genapol® T-250 acrylat		C ₁₆ -C ₁₈ -Fettalkoholpolyglycolether methacrylat	
			mit 25 EO-Einheiten	
	BB10 [®]		Polyoxyethylen(10)Behenylether	
TMPTA			Trimethylolpropantriacrylat	
20	Poly-NVP		Poly-N-Vinylpyrrolidon	
	Silvet® 867		Siloxan Polyalkylenoxid Copolymer	
	MBA		Methylen-bis-acrylamid	
	AMA		Allylmethacrylat	
	[®] Y-12867		Siloxan Polyalkylenoxid Copolymer	

WO 02/44270

PCT/EP01/13865

24

Silvet® 7608 Polyalkylenoxid-modifiziertes

Heptamethyltrisiloxan

Silvet® 7280 Polyalkylenoxid-modifiziertes

Heptamethyltrisiloxan

5 DADMAC Diallyldimethyl-ammoniumchlorid

HEMA 2-Hydroxyethylmethacrylat

Quat 2-(Methacryloyloxy)ethyltrimethylammoniumchlorid

Fluowet® AC 600 Perfluoralkylethylacrylat

Span® 80 Sorbitanester

10

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Copolymere wasserlöslich oder wasserquellbar.

Die beschriebene, optional durchführbare Pfropfung der Copolymere mit anderen
Polymeren führt zu Produkten mit besonderer Polymermorphologie, die in
wässrigen Systemen optisch klare Gele ergeben. Ein potenzieller Nachteil der
Copolymere ohne Pfropfung besteht in einer mehr oder weniger starken
Opaleszenz in wässriger Lösung. Diese beruht auf bisher nicht zu vermeidenden,
übervernetzten Polymeranteilen, die während der Synthese entstehen und in
Wasser nur unzureichend gequollen vorliegen. Dadurch bilden sich Licht
streuende Teilchen aus, deren Größe deutlich oberhalb der Wellenlänge des
sichtbaren Lichts liegt und deshalb Ursache der Opaleszenz sind. Durch das
beschriebene, optional durchführbare Pfropfverfahren wird die Bildung
übervernetzter Polymeranteile gegenüber herkömmlichen Techniken deutlich

25 reduziert oder gänzlich vermieden.

Die beschriebene, optional durchführbare Inkorporation sowohl von kationischen Ladungen als auch von Silizium-, Fluor oder Phosphoratomen in die Copolymere führt zu Produkten, die in kosmetischen Formulierungen besondere sensorische und rheologische Eigenschaften besitzen. Eine Verbesserung der sensorischen und rheologischen Eigenschaften kann insbesondere bei der Verwendung in rinse off Produkten (insbesondere Haarbehandlungsmittel) als auch leave on Produkten (insbesondere O/W Emulsionen) gewünscht sein.

20

25

1)

Siliziummodifizierte Copolymere können die Funktionen von Silikonölen in teilweise oder in vollem Umfang übernehmen. Der Einsatz von Silikonen kann durch die Copolymere reduziert oder vermieden werden.

Vorteilhafte Eigenschaften zeigen die Copolymere sowohl in vernetzter als auch in unvernetzter Form. Während vernetzte Systeme z.B. hervorragende Eigenschaftsprofile im Hinblick auf Emulsionsstabilisierung zeigten, konnten insbesondere mit Hilfe der unvernetzten Varianten tensidhaltige Lösungen verdickt werden. Gleiches gilt für elektrolythaltige Systeme, die bekanntermaßen mit Polyelektrolyten nur sehr schwer oder gar nicht zu verdicken sind.

Die Copolymere können als Verdicker für Mittel auf wässriger oder wässrigalkoholischer Basis, beispielsweise Haargele, eingesetzt werden. Des weiteren eignen sich die Copolymere als Stabilisator, Dispergiermittel und Konsistenzgeber für wässrig-tensidische Zubereitungen, beispielsweise Shampoos, Duschbäder, Duschgels, Schaumbäder und dergleichen.

Die verdickende Wirkung der Copolymere in wässrig-tensidischen Mitteln wird durch eine Assoziation der Polymerseitenketten und der Tenside verstärkt und kann durch die Wahl der Seitenketten der Copolymere und durch die Wahl der Tenside gesteuert werden.

Die suspendierende bzw. dispergierende und stabilisierende Wirkung der Copolymere in wässrig-tensidischen Mitteln wird durch die Assoziation der Polymerseitenketten bzw. funktionellen Gruppen in Haupt- und Seitenkette und der in wässrig-tensidischen Mitteln unlöslichen flüssigen Komponenten, beispielsweise Silikonöle, bzw. der unlöslichen Komponenten, beispielsweise Zink-Pyrethione, bedingt.

Die Copolymere eignen sich ebenso als Verdicker und Dispergiermittel, als Emulgatoren, Suspendiermittel mit verdickender Wirkung und Konsistenzgeber für Emulsionen und Suspensionen, sowie als Gleitmittel, Haftmittel, Verdicker, Dispergier- und Emulgiermittel dekorativer, feststoffhaltiger Zubereitungen. Dabei können auch Mischungen der Copolymere verwendet werden. Die emulgierende, stabilisierende und/oder konsistenzgebende Wirkung der Copolymere in

Emulsionen wird durch eine Assoziation der Polymerseitenketten untereinander, sowie durch eine Wechselwirkung der Polymerseitenketten mit den hydrophoben Ölkomponenten verursacht bzw. verstärkt.

Die Copolymere können sowohl in Wasser-in-Öl-Emulsionen als auch Öl-in-Wasser-Emulsionen, Mikroemulsionen und multiple Emulsionen verwendet werden.

Die Herstellung der Emulsionen kann in bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen.

Der nichtwässrige Anteil der Emulsionen, der sich weitgehend aus dem Emulgator, dem Verdicker und dem Ölkörper zusammensetzt, liegt üblicherweise bei 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise bei 15 bis 75 Gew.-%. Daraus folgt, dass die Emulsionen 5 bis 95 Gew.-% und vorzugsweise 25 bis 85 Gew.-% Wasser enthalten können, abhängig davon, ob Lotionen mit einer vergleichsweise niedrigen oder Cremes und Salben mit hoher Viskosität hergestellt werden sollen.

Die Copolymere eignen sich für den Einsatz in Rinse-off Produkten, beispielsweise Shampoos, Duschbäder, Duschgels, Schaumbäder, aber auch in leave-on Produkten, beispielsweise Hautpflegemitteln, Tagescremes,

Nachtcremes, Pflegecremes, Nährcremes, Bodylotions, Salben,
Sonnenschutzmitteln, Lippenpflegemitteln und Deodorantien. Des weiteren eignen sie sich auch für tensidfreie wässrige Mittel und Emulsionen, beispielsweise für Haarkuren und –spülungen, Haargele aber auch für Dauerwellenmittel,
Haarfärbemittel, sowie für dekorative Kosmetika, beispielsweise make-ups, eyeshadows, Lippenstifte, Mascara und dergleichen.

Bevorzugt als Verdicker und Konsistenzgeber eignen sich insbesondere vernetzte Copolymere. Bevorzugt als Verdicker und Konsistenzgeber sind ferner solche Copolymere, die durch Copolymerisation der Komponenten A) und F) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Verdicker und Konsistenzgeber sind solche Copolymere, die durch Copolymerisation der Komponenten A) und D) erhältlich sind. Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation der

30

5

20

Weiterhin bevorzugt als Verdicker und Konsistenzgeber sind solche Copolymere, die durch Copolymerisation der Komponenten A), C) und D) erhältlich sind. Je nach Substitutionsgrad lässt sich die Wasser- bzw. die Ölverträglichkeit einstellen. Bevorzugt als Verdicker und Konsistenzgeber für wässrige (hydrophile) Systeme sind solche Copolymere mit einem Anteil der Komponente A) von 1 bis 50 Gew.-%.

Bevorzugt als Verdicker und Konsistenzgeber für hydrophobe Systeme sind solche Copolymere mit einem Anteil der Komponente A) von 50 bis 98 Gew.-%.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung als Verdicker und Konsistenzgeber in leave-on Produkten, beispielsweise in Hautpflegemitteln, Tagescremes, Nachtcremes, Pflegecremes, Nährcremes, Bodylotions, Salben, Sonnenschutzmitteln, Lippenpflegemitteln und Deodorantien. Des weiteren eignen sie sich auch für tensidfreie wässrige Mittel und Emulsionen, beispielsweise für Haargele oder Gel-Cremes.

Bevorzugt als Conditioner eignen sich insbesondere solche Copolymere, die durch Copolymerisation der Komponenten A), C) und D) erhältlich sind. Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation der

Komponenten A), C) und E) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation der Komponenten A) C) und F) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation der Komponenten A), D) und F) erhältlich sind.

Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation der Komponenten A) und F) erhältlich sind.
Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation der Komponenten A) und D) erhältlich sind.
Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation der

Komponenten A) und E) erhältlich sind.

Der Einbau von kationischen Komponenten C) erhöht die Substantivität der Copolymere für Haar- und Hautoberflächen und verbessert somit die pflegenden Eigenschaften. Der Einbau von Silikon-Komponenten D) führt zu einer Copolymere mit pflegenden Eigenschaften und verbesserten sensorischen Profilen.

- Besonders bevorzugt ist die Verwendung solcher Copolymere als Conditioner in Hautpflegemitteln und insbesondere in Haarpflegemitteln in Form von rinse-off Produkten, beispielsweise Shampoos, Duschbäder, Duschgels, Schaumbäder.
 - Bevorzugt als Dispergatoren und Emulgatoren eignen sich solche Copolymere, die durch Copolymerisation der Komponenten A) und F) erhältlich sind.
- Weiterhin bevorzugt als Dispergatoren und Emulgatoren sind solche Copolymere, die durch Copolymerisation der Komponenten A) und D) erhältlich sind. Die Si-Derivatisierung macht die so erhaltenen Emulgatoren insbesondere für Silikonöle geeignet.
- Weiterhin bevorzugt als Copolymere sind solche, die durch Copolymerisation der Komponenten A), C) und F) erhältlich sind.
 - Weiterhin bevorzugt als Dispergatoren und Emulgatoren sind solche Copolymere, die durch Copolymerisation der Komponenten A), C) und D) erhältlich sind. Je nach Substitutionsgrad lässt sich die Wasser- bzw. die Ölverträglichkeit einstellen.
- 25 Bevorzugt als Öl-in-Wasser-Emulgatoren sind solche Copolymere mit einem Anteil der Komponente A) von 1 bis 50 %.

 Bevorzugt als Wasser-in-Öl-Emulgatoren sind solche Copolymere mit einem Anteil der Komponente A) von 50 bis 98 %.
- 30 Besonders bevorzugt ist die Verwendung als Emulgator in leave-on Produkten, beispielsweise Hautpflegemitteln, Tagescremes, Nachtcremes, Pflegecremes, Nährcremes, Bodylotions, Salben, Sonnenschutzmitteln, Lippenpflegemitteln und Deodorantien.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung als Dispergator rinse-off Produkten, enthaltend unlösliche flüssige (z.B. Öle) oder feste (z.B. Perlglanzmittel oder Antischuppenwirkstoffe) Komponenten, beispielsweise in Shampoos, Duschbäder, Duschgels, Schaumbäder.

5

10

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung in wässrigen, wässrig-alkoholischen oder wässrig-tensidischen Formulierungen, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen und Puder werden, bezogen auf die fertigen Mittel, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, an Copolymeren verwendet.

Die Copolymere können zusammen mit Hilfs- und Zusatzstoffe verwendet werden. Hilfs- und Zusatzstoffe sind anionische Tenside, kationische Tenside, nichtionische Tenside, zwitter-ionische Tenside und/oder amphotere Tenside,

Ölkörper, Emulgatoren und Co-Emulgatoren, kationische Polymere, Filmbildner, sowie weitere gebräuchliche Zusätze, wie z.B. Überfettungsmittel, feuchtigkeitsspendende Mittel, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Glycerin, Konservierungsmittel, Perlglanzmittel, Farb- und Duftstoffe, Lösungsmittel, Hydrotrope, Trübungsmittel, weitere Verdickungsmittel und Dispergiermittel, ferner Eiweißderivate wie Gelatine, Collagenhydrolysate, Polypeptide auf natürlicher und synthetischer Basis, Eigelb, Lecithin, Lanolin und Lanolinderivate, Fettalkohole,

Silicone, deodorierende Mittel, Stoffe mit keratolytischer und keratoplastischer Wirkung, Enzyme und Trägersubstanzen, Antioxidation, UV-Lichtschutzfilter, Pigmente und Metalloxide, sowie antimikrobiell wirkende Agentien enthalten.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Copolymere, bezogen auf die fertigen Mittel, zusammen mit bevorzugt 2 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 12 bis 35 Gew.-% an Tensiden verwendet.

30

Als anionische Tenside eignen sich (C₁₀-C₂₀)-Alkyl- und Alkylencarboxylate, Alkylethercarboxylate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Alkylamidsulfate

und -sulfonate, Fettsäurealkylamidpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate und Hydroxyalkansulfonate, Olefinsulfonate, Acylester von Isethionaten, α-Sulfofettsäureester, Alkylbenzolsulfonate, Alkylphenolglykolethersulfonate, Sulfosuccinate, Sulfobernsteinsäurehalbester und -diester,

Fettalkoholetherphosphate, Eiweiß-Fettsäure-Kondensationsprodukte, Alkylmonoglyceridsulfate und -sulfonate, Alkylglyceridethersulfonate, Fettsäuremethyltauride, Fettsäuresarkosinate, Sulforicinoleate, Acylglutamate. Diese Verbindungen und deren Mischungen werden in Form ihrer wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Salze benutzt, beispielsweise der Natrium-, Kalium-,

10 Magnesium-, Ammonium-, Mono-, Di- und Triethanolammonium- sowie analogen Alkylammonium-Salze.

Der Gewichtsanteil der anionischen Tenside beträgt bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 12 bis 22 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel. Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise quartäre Ammonium-Salze wie Di-(C₁₀-C₂₄)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Di-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-dimethylethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid und (C₂₀-C₂₂)-Alkyl-trimethylammoniumchlorid oder -bromid; (C₁₀-C₂₄)-Alkyldimethylbenzyl-ammoniumchlorid oder -bromid, vorzugsweise (C₁₂-C₁₈)-Alkyldimethylbenzyl-ammoniumchlorid; N-(C₁₀-C₁₈)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder bromid, vorzugsweise N-(C₁₂-C₁₆)-Alkyl-pyridiniumchlorid oder -bromid; N-(C₁₀-C₁₈)-Alkyl-isochinolinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkylpolyoylaminoformylmethyl-pyridiniumchlorid; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-N-methylmorpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-N-ethylmorpholinium-chlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat; (C₁₆-C₁₈)-Alkyl-pentaoxethylammonium-chlorid; Diisobutyl-phenoxyethoxyethyldimethylbenzylammoniumchlorid; Salze des N,N-Diethylaminoethylstearylamids und -oleylamids mit Salzsäure, Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure; N-Acylaminoethyl-N,N-diethyl-N-methyl-ammoniumchlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat und N-Acylaminoethyl-N,N-diethyl-N-benzyl-ammonium-chlorid, -bromid oder

15

20

25

30

-monoalkylsulfat, wobei Acyl vorzugsweise für Stearyl oder Oleyl steht.

Der Gewichtsanteil der kationischen Tenside (z.B. im Falle von hair conditioner) liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, insbesondere besonders bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside eignen sich bevorzugt Fettalkoholethoxylate (Alkylpolyethylenglykole); Alkylphenolpolyethylenglykole; Alkylmercaptanpolyethylenglykole; Fettaminethoxylate

- (Alkylaminopolyethylenglykole); Fettsäureethoxylate (Acylpolyethylenglykole); Polypropylenglykolethoxylate (Pluronics[®]); Fettsäurealkylolamide, (Fettsäureamidpolyethylenglykole); N-Alkyl-, N-Alkoxypolyhydroxyfettsäureamid, Saccharoseester; Sorbitester und der Polyglykolether.
- Der Gewichtsanteil der nichtionischen Tenside (z.B. im Falle von Rinse-off-Produkten) liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 %, insbesondere bevorzugt 3 bis 7 Gew.-%.
- Bevorzugte Amphotenside sind N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-β-aminopropionate und N-(C₁₂-C₁₈)-Alkyl-β-iminodipropionate als Alkali- und Mono-, Di- und Trialkylammonium-Salze; N-Acylaminoalkyl-N,N-dimethyl-acetobetain, vorzugsweise N-(C₈-C₁₈)-Acylaminopropyl-N,N-dimethylacetobetain; (C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethyl-sulfopropyl-betain; Amphotenside auf Basis Imidazolin (Handelsname: Miranol[®], Steinapon[®]), vorzugsweise das Natrium-Salz des 1-(β-Carboxy-methyloxyethyl)-1
 (carboxymethyl)-2-lauryl-imidazoliniums; Aminoxid, z.B. (C₁₂-C₁₈)-Alkyl-dimethylaminoxid, Fettsäureamidoalkyl-dimethylaminoxid.

Der Gewichtsanteil der amphoteren Tenside (z.B. im Falle von Rinse-off-Produkten) liegt bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

Für die Verwendungen bevorzugte Tenside sind Laurylsulfat, Laurethsulfat, Cocoamidopropylbetain, Natriumcocoylglutamat, Lauroamphoacetat.

Des weiteren können die Copolymer zusammen mit schaumverstärkenden Co-Tensiden aus der Gruppe Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine, Aminoxide und Fettsäurealkanolamide oder Polyhydroxyamide eingesetzt werden.

5

Unter Ölkörper ist jegliche Fettsubstanz zu verstehen, die bei Raumtemperatur (25°C) flüssig ist.

Die Fett-Phase kann ein oder mehrere Öle umfassen, die vorzugsweise aus folgenden Ölen ausgewählt werden:

- 10 Silikonöle, flüchtig oder nicht flüchtig, linear, verzweigt oder ringförmig, eventuell organisch modifiziert; Phenylsilikone, Silikonharze und -gummis, die bei Raumtemperatur fest oder flüssig sind; Mineralöle, wie Paraffin- oder Vaselinöl; Öle tierischen Ursprungs, wie Perhydrosqualen oder Lanolin; Öle pflanzlichen Ursprungs, wie flüssige Triglyceride, z.B. Sonnenblumen-, Mais-, Soja-, Reis-,
- Jojoba-, Babusscu-, Kürbis-, Traubenkern-, Sesam-, Walnuss-, Aprikosen-, Makadamia-, Avocado-, Süßmandel-, Wiesenschaumkraut-, Ricinusöl, Triglyceride der Capryl/Caprinsäuren, Olivenöl, Erdnussöl, Rapsöl und Kokosnussöl;
- synthetische Öle, wie Purcellinöl, Isoparaffine, lineare und/oder verzweigte

 Fettalkohole und Fettsäureester, bevorzugt Guerbetalkohole mit 6 bis 18,
 vorzugsweise 8 bis 10, Kohlenstoffatomen; Ester von linearen (C₆-C₁₃)-Fettsäuren
 mit linearen (C₆-C₂₀)-Fettalkoholen; Ester von verzweigten (C₆-C₁₃)-Carbonsäuren
 mit linearen (C₆-C₂₀)-Fettalkoholen; Ester von linearen (C₆-C₁₈)-Fettsäuren mit
 verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol; Ester von linearen und/oder
- verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Dimerdiol oder Trimerdiol) und/oder Guerbetalkoholen; Triglyceride auf Basis (C₆-C₁₀)-Fettsäuren; Ester, wie Dioctyladipat, Diisopropyl dimer dilineloat; Propylenglykole/dicaprilat oder Wachse wie Bienenwachs Paraffinwachs oder Mikrowachse, gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, wie z.B.
- 30 Cetylstearylalkohol; fluorierte und perfluorierte Öle; fluorierte Silikonöle; Gemische der vorgenannten Substanzen.

()

Als nichtionogene Co-Emulgatoren kommen u.a. in Betracht Anlagerungsprodukte von 0 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe und an Sorbitan- bzw.

5 Sorbitolester; (C₁₂-C₁₈)-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 0 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und ggfs. deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten; Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und/oder gehärtetes Rizinusöl; Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat und Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen.

Als ionogene Co-Emulgatoren eignen sich z.B. anionische Emulgatoren, wie mono-, di- oder tri-Phosphorsäureester, aber auch kationische Emulgatoren wie mono-, di- und tri-Alkylquats und deren polymere Derivate.

Als kationische Polymere eignen sich die unter der INCI-Bezeichnung "Polyquaternium" bekannten, insbesondere Polyquaternium-31, Polyquaternium-20 16, Polyquaternium-24, Polyquaternium-7, Polyquaternium-22, Polyquaternium-39, Polyquaternium-28, Polyquaternium-2, Polyquaternium-10, Polyquaternium-11, sowie Polyquaternium 37&mineral oil&PPG trideceth (Salcare SC95), PVPdimethylaminoethylmethacrylat-Copolymer, Guar-hydroxypropyltriammoniumchloride, sowie Calciumalginat und Ammoniumalginat. Des weiteren können 25 eingesetzt werden kationische Cellulosederivate; kationische Stärke; Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden; quaternierte Vinylpyrrolidon/ Vinylimidazol-Polymere; Kondensationsprodukte von Polyglykolen und Aminen; quaternierte Kollagenpolypeptide; quaternierte Weizenpolypeptide; Polyethylenimine; kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone; 30 Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxy-propyldiethylentriamin; Polyaminopolyamid und kationische Chitinderivate, wie beispielsweise Chitosan.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone und amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoyx-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, sowie Polyalkylsiloxane, Polyalkylarylsiloxane, Polyethersiloxan-Copolymere, wie in US 5104 645 und den darin zitierten Schriften beschrieben, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können.

Geeignete Filmbildner sind, je nach Anwendungszweck wasserlösliche Polyurethane, beispielsweise C10-Polycarbamylpolyglycerylester,

- 10 Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, -copolymere, beispielsweise
 Vinylpyrrolidon/Vinylacetatcopolymer, wasserlösliche Acrylsäurepolymere/
 Copolymere bzw. deren Ester oder Salze, beispielsweise Partialestercopolymere
 der Acryl/ Methacrylsäure und Polyethylenglykolether von Fettalkoholen, wie
 Acrylat/Steareth-20-Methacrylat Copolymer, wasserlösliche Cellulose,
- 15 beispielsweise Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, wasserlösliche Quaterniums, Polyquaterniums, Carboxyvinyl-Polymere, wie Carbomere und deren Salze, Polysaccharide, beispielsweise Polydextrose und Glucan.
- Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als feuchtigkeitsspendende Substanz stehen beispielsweise Isopropylpalmitat, Glycerin und/oder Sorbitol zu Verfügung.

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden.
Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Zusätzlich können bei den Verwendungen organische Lösungsmittel mitverwendet werden. Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder

()

25

mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4
Kohlenstoffatomen wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, i-Butanol, t-Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt.
Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen
Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu
45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Weitere geeignete
Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol.

Die Verwendung kann zusammen mit Ceramiden, Pseudoceramiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden, Cholesterin, Cholesterinfettsäureestern, Fettsäuren, Triglyceriden, Cerebrosiden, Phospholipiden und ähnlichen Stoffen als Pflegezusätze erfolgen.

15

Als UV-Filter eignen sich z.B. 4-Aminobenzoesäure; 3-(4'-Trimethylammonium)benzyliden-boran-2-on-methylsulfat; 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat; 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon; 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze; 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis-(7,7-dimethyl-2-20 oxobicyclo[2,2,1]-heptan-1-methansulfonsäure und ihre Salze; 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 3-(4'-Sulfo)-benzyliden-bornan-2-on und seine Salze; 2-Cyan-3,3-diphenyl-acrylsäure-(2-ethylhexylester); Polymer von N-[2(und 4)-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)benzyl]-acrylamid; 4-Methoxyzimtsäure-2-ethyl-hexylester; ethoxyliertes Ethyl-4-amino-benzoat; 4-Methoxy-25 zimtsäure-isoamylester; 2,4,6-Tris-[p-(2-ethylhexyloxycarbonyl)anilino]-1,3,5triazin; 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)-disiloxanyl)propyl)phenol; 4,4'-[(6-[4-((1,1-dimethylethyl)-aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-yl)diimino]bis-(benzoesäure-2ethylhexylester); 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher; 3-Benzyliden-Campher; 30 Salicvisäure-2-ethylhexylester; 4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester; Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure (Sulisobenzonum) und das Natriumsalz; und/oder 4-Isopropylbenzylsalicylat.

Als Pigmente/Mikropigmente können z.B. mikrofeines Titandioxid, Glimmer-Titanoxid, Eisenoxide, Glimmer-Eisenoxid, Zinkoxid, Siliziumoxide, Ultramarinblau, Chromoxide, eingesetzt werden.

5 Als Antioxidantien eignen sich beispielsweise Superoxid-Dismutase, Tocopherol (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

Als Konservierungsmittel in Betracht kommen beispielsweise Phenoxyethanol, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

10 Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden.

Als antifungizide Wirkstoffe eignen sich bevorzugt Ketoconazol, Oxiconazol, Terbinafin, Bifonazole, Butoconazole, Cloconazole, Clotrimazole, Econazole, Enilconazole, Fenticonazole, Isoconazole, Miconazole, Sulconazole, Tioconazole Fluconazole, Itraconazole, Terconazole, Naftifine und Terbinafine, Zn-Pyrethion

und Oczopyrox.

15

Um die rheologischen Eigenschaften von wässrigen oder lösungsmittelhaltigen Emulsionen oder Suspensionen einzustellen, werden in der Fachliteratur eine 20 Vielzahl von unterschiedlichen Systemen angegeben. Bekannt sind beispielsweise Celluloseether und andere Cellulosederivate (z.B. Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose), Gelatine, Stärke und Stärkederivate, Natriumalginate, Fettsäurepolyethylenglykolester, Agar-Agar, Traganth oder Dextrine. Als synthetische Polymere kommen verschiedene 25 Materialien zum Einsatz, wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyacrylamide, Polyvinylamide, Polysulfonsäuren, Polyacrylsäure, Polyacrylsäureester, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylether, Polyethylenoxide, Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Vinylmethylether, sowie diverse Mischungen und Copolymerisate aus den o.a. Verbindungen, einschließlich ihrer verschiedenen 30 Salze und Ester. Diese Polymere können wahlweise vernetzt oder unvernetzt

sein.

und in keiner Weise klebrig.

Wesentlich für die Erfindung ist, dass die beschriebenen Acryloyldimethyltaurinsäure-enthaltenden Copolymere auch ohne Mitverwendung eines zusätzlichen Co-Emulgators und/oder ohne Mitverwendung eines zusätzlichen Konsistenzgebers eingesetzt werden können. Die Mitverwendung von Co-Emulgatoren und/oder Konsistenzgebern ist daher nicht zwingend, aber möglich. Eine Kombination mit anderen bekannten Co-Emulgatoren und/oder Konsistenzgebern kann zur Einstellung spezieller kosmetischer Profile und zur Ausnutzung synergistischer Effekte wünschenswert sein.

- Die erzielte Beschaffenheit ist ausgesprochen vorteilhaft:
 die Emulsionen sind cremig und salbig und haben überhaupt nicht das gelartige
 oder sogar gelatineartige Aussehen gewisser Emulsionen nach dem Stand der
 Technik, bei denen die äußere wässrige Phase verdickt ist.
 Auch das kosmetische Gefühl auf der Haut ist sehr gut:
 beim Auftragen verleiht die Emulsion ein Gefühl der Frische und des Komforts,
 wobei sie gleichzeitig gehaltvoll und nährend wirkt; sie ist weich und komfortabel
- Bei den erfindungsgemäßen Verwendungen besitzen die Mittel üblicherweise 20 einen pH Wert im Bereich 2 bis 12, bevorzugt pH 3 bis 8.

Die nachfolgenden Beispiele und Anwendungen sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken (bei allen Prozentangaben handelt es sich um Gew.-%). Bei den in den Beispielen verwendeten

Copolymeren handelt es sich um Vertreter der in der Beschreibung bereits aufgeführten besonders bevorzugten Copolymere Nr.1 bis Nr.67. Die Herstellung erfolgte nach den dort angegebenen Verfahren 1, 2, 3 oder 4 unter Verwendung der bevorzugten Initiatoren und Lösemittel.

Beispiel 1: O/W – Hautmilch Zusammensetzung

	Α	Copolymer Nr. 21	0,50 %
5		Isopropylpalmitat	4,00 %
		Mandelöl 5,00 %	4,00 %
		Weizenkeimöl	1,00 %
		[®] Cetiol SN (Henkel)	8,00 %
•		Cetearylisononanoat	•
10	В	[®] Aristoflex AVC (Clariant)	0,30 %
		Ammonium Acryloyldimethyltaurate/VF	Copolymer
	С	Wasser	ad 100 %
	D	Duftstoffe	0,30 %
	Herst	ellung	
15	.	A und B mischen, dann C hinzugeben	
	11	D.zu 1 hinzurühren	
•	Ш	Emulsion homogenisieren	

Copolymer Nr. 21 wird als Emulgator eingesetzt und erhöht zudem die 20 Konsistenz.

Beispiel 2: O/W After-Sun-Milch Zusammensetzung:

25	Α	Copolymer Nr. 34	4	1,00 %
		Isopropylpalmitat		5,00 %
		®Cetiol SN	(Henkel)	4,00 %
•		Cetearylisononar	noat	
		Sojaöl		4,00 %
30		[®] Miglyol 812	(Dynamit Nobel)	3,00 %
		Capryl/Caprin Tri	glyceride	
		Jojobaöl		3,00 %
		Weizenkeimöl		1,00 %

	D	*AQUAMOLLIN BC Plv. hochkonz. (Clariant)	0,10 %
		Ethylendiamine Tetraacetic Acid Sodium Salt	,
		Citronensäure (10 %ig)	0,30 %
		Wasser	68,80 %
5		Glycerin	3,00 %
J		ALLANTOIN (Clariant)	0,20 %
		Allantoin	
		Konservierungsmittel	q.s.
	E	Ethanol	1,50 %
10		Parfümöl	0,30 %

Herstellung

Die Komponenten von A homogen verrühren

II Bei ca. 35°C D in I einrühren.

15 III Die Emulsion homogenisieren.

Copolymer Nr. 34 dient als Emulgator und Verdicker. Zusätzlich wird ein samtiges, weiches Hautgefühl erzeugt.

20 Beispiel 3: W/O Creme

Zusammensetzung

		•••••		
	Α	®HOSTACERIN DGI	(Clariant)	4,00 %
		Polyglyceryl-2 Sesquiisos	tearate	
		Beeswax		2,00 %
25		Copolymer Nr. 10		1,5 %
		Mineral Oil, low viscosity		5,00 %
		Vaseline		10,00 %
		®Cetiol V	(Henkel KGaA)	5,00 %
		Decyl Oleat		
30	В	1,2-Propylene glycol	•	3,00 %
00		Wasser		69,10 %
		Preservative		q.s.
	· C	Fragrance		0,40 %

Herstellung .

I A bei 80°C aufschmelzen

II B auf 80°C erhitzen.

5 III II in l'einrühren.

IV Stir until cool.

V At 35°C add C to IV.

Copolymer Nr. 10 wird als Konsistenzgeber und Stabilisator eingesetzt.

10 Beispiele für Tensid Formulierungen

Beispiel 4: body wash

Zusammensetzung

	Α	[®] GENAPOL LRO liquid (Clariant)	40,00 %
15		Sodium Laureth sulfate	
	В	Fragrance	0,30 %
	C.	Wasser	52,70 %.
		Dyestuff	q.s.
	•	Preservative	q.s.
20		®GENAGEN LDA (Clariant)	6,00 %
		Disodium Lauroamphodiacetate	
		Citric Acid	q.s.
	D	Copolymer It. Bsp. 1	1,00 %

25 Herstellung

I B in A einrühren

II Komponenten aus C nacheinander zu I zugeben

III pH auf 5,5 einstellen

IV Einstellen der Viskosität durch Einrühren von D in II

30

Polymer It. Beispiel 1 wird als Verdicker eingesetzt. In Kombination mit den genannten Tensiden wird Viskosität erhöht.

60,70 %
60,70 %
25,00 %
8,00 %
5,00 %
•
0,30 %
q.s.
q.s.
1,00 %
erhöht in Kombination mit den
0,50 %
0,50 %
0,50 % 10,00 %
0,50 %
0,50 % 10,00 % 30,00 %
0,50 % 10,00 %
0,50 % 10,00 % 30,00 % mie) 1,50 %
0,50 % 10,00 % 30,00 % mie) 1,50 % 0,30 %
0,50 % 10,00 % 30,00 % 1,50 % 0,30 % 0,30 %
0,50 % 10,00 % 30,00 % mie) 1,50 % 0,30 %

1,10 %

Panthenol	(Hoffmann La Roche)	1,00 %
®GENAGEN CAB	(Clariant)	8,00 %
Cocamidopropyl Betaine		

5

H

Herstellung

- I A mit B mischen
- Il C in I einrühren bis klare Lösung

Polymer It. Beispiel 28

- III Komponenten aus D nacheinander in I geben
- 10 IV E in F unter Erwärmen einrühren und dann in I einrühren
- V Komponenten aus G nacheinander in I geben
 - VI gegebenenfalls pH einstellen
 - VII Einstellen der Viskosität durch Einrühren von H in I
- Polymer It. Beispiel 28 dient in diesem Beispiel einerseits als Konsistenzgeber und insbesondere als Stabilisator und Dispergiermittel für die unlöslichen Ölkomponenten. Zudem hinterlässt Polymer It. Beispiel 28 einen konditionierenden Effekt auf dem Haar.
- 20 Beispiel 7: Antischuppen Shampoo, perlglänzend

Zusammensetzung

()		Α	Wasser		38,7 %
()		B.	[®] HOSTAPON SCI-65	(Clariant)	3,00 %
			Sodium Cocoyl Isethiona	ate .	-
	25	С	[®] GENAPOL LRO liquid	(Clariant)	35,00 %
			Sodium Laureth Sulfate		
			[®] HOSTAPON KCG	(Clariant)	5,00 %
		٠	Sodium Cocoyl Glucama	ite	
			[®] Belsil DMC 6032	(Wacker)	1,00 %
•	30		Dimethicone Copolyol Ad	cetate	
			Fragrance		0,30 %
			®GENAGEN CAB	(Clariant)	9,00 %
			[®] Cocamidopropyl Betain	е	

	GENAPOL TSM	(Clariant)	4,00 %
	PEG-3 Distearate (and) So	odium Laureth Sulfate	
	Merquat 550		0,50 %
* .	Polyquaternium-7		
5	Zinc Omadine FPS (Olin)		
	Zinc Pyrithione (48 %ig)		2,50 %
	Copolymer Nr. 14		1,00 %
	Dyestuff solution		q.s.
	Preservative		q.s.

10

Herstellung

- Bei 80°C B in A lösen
- II Nach Abkühlen auf ca. 35°C, Komponenten C nacheinander zugeben
- Polymer It. Beispiel 14 dient in diesem Beispiel einerseits als Konsistenzgeber (in Kombination mit den Tensiden) und insbesondere als Stabilisator und Dispergiermittel für die unlöslichen Feststoffe.

Beispiele für Gele

20

Beispiel 8: Haargel mit konditionierenden Eigenschaften Zusammensetzung

	Α	Wasser	92,00 %
	•	Panthenol	1,50 %
25 .		UVAsorb S5	0,05 %
		Benzophenone-4	
		Dyestuff solution	q.s.
		Preservative	q.s.
	В	[®] Emulsogen HCO 040 (Clariant)	0,50 %
30		PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	
		parfume	q.s.
	С	Copolymer Nr. 26	2,00 %
	D	Gafquat 755N (ISP)	2,50 %

Polyquaternium-11

Herstellung

I Komponenten A mischen

5 II Komponenten B mischen und zu I geben

III C zu D zu I geben

Copolymer Nr. 26 wirkt als effizienter Verdicker mit zusätzlich konditionierenden Eigenschaften.

10.

Zusammensetzung

	Α	Wasser	71,50 %
		PVP K-30 (ISP)	4,00
15	•	PVP	
		Ethanol	30,00 %
		Panthenol	0,50 %
•		UVAsorb S5	0,05 %
		Benzophenone-4	
20		Dyestuff solution	q.s.
		Preservative	q.s.
	В	Abil B 8851 (Goldschmidt)	1,00 %
		Dimethicone Copolyol	
		[®] Emulsogen HCO 040 (Clariant)	0,50 %
25		PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	
		parfume	q.s.
	С	Copolymer Nr. 63	2,50 %

Herstellung

30	1	Komponenten A mischen
	11	Komponenten B in I geben
	Ш	Komponenten C in I geber

Copolymer Nr. 63 wird als Verdicker mit sehr guter Alkoholtoleranz verwendet und dient zudem als Suspendiermittel und Stabilisator für die unlöslichen Ölanteile.

Patentansprüche

- 1. Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von
- 5 A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,
 - B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- 10 C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- D) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, siliziumhaltigen Komponente(n),
 - E) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, fluorhaltigen Komponente(n),
 - F) gegebenenfalls einem oder mehreren einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten, gegebenenfalls vernetzenden, Makromonomeren, die jeweils mindestens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom besitzen und ein zahlenmittleres Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol aufweisen, wobei es sich bei den Makromonomeren nicht um eine siliziumhaltige Komponente D) oder fluorhaltige Komponente E) handelt,
- 25 G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 g/mol bis 10⁹ g/mol erfolgt,
 - H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird,
 - als Verdicker, Dispergiermittel, Suspendiermittel, Emulgator, Stabilisator, Solubilisator, Konditionierer, Konsistenzgeber, Gleitmittel, Haftmittel und/oder Conditioner in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln.

30

20

()

5

30

- 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Comonomeren B) um ungesättigte Carbonsäuren, Salze ungesättigter Carbonsäuren, Anhydride ungesättigter Carbonsäuren, Ester ungesättigter Carbonsäuren mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, offenkettige N-Vinylamide, cyclische N-Vinylamide mit einer Ringgröße von 3 bis 9, Amide der Acrylsäure, Amide der Methacrylsäure, Amide substituierter Acrylsäuren, Amide substituierter Methacrylsäuren, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Vinylacetat; Styrol, Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen,
- Vinylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze, Vinylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze, Allylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze und/oder Methallylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze handelt.
- Verwendung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
 es sich beiden Comonomeren C)
 Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC),
 [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC),
 [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid,
 [2-Methacrylamidoethyl]trimethylammoniumchlorid,
 [2-(Acrylamido)ethyl]trimethylammoniumchlorid,
- [2-(Acrylamido)ethyl]trimethylammoniumol
 N-Methyl-2-vinylpyridiniumchlorid
 N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid
 Dimethylaminoethylmethacrylat,
 Dimethylaminopropylmethacrylamid,
 Methacryloylethyl-N-oxid und/oder

Methacryloylethyl-betain handelt.

4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den siliziumhaltigen Komponenten D) um Verbindungen der Formel (I)

$$R^1 - Z - [(Si(R^3R^4)-O-)_{w-}(Si(R^5R^6)-O)_{x-}] - R^2$$
 (1)

handelt, wobei

- einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder ein Styrylrest darstellt;
- Z eine chemische Brücke, bevorzugt ausgewählt aus -O-, -((C₁ C₅₀)
- 5 Alkylen)-,

10

20

-((C₆ - C₃₀) Arylen)-, -((C₅ - C₈) Cycloalkylen)-, -((C₁-C₅₀) Alkenylen)-, -(Polypropylenoxid)_n-, -(Polypropylenoxid)_o-, -(Polypropylenoxid)_n(Polyethylenoxid)_o-, wobei n und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO/PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann,

-((C_1 - C_{10}) Alkyl)-(Si(OCH₃)₂)- und -(Si(OCH₃)₂)-, darstellt;

- R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander –CH₃, -O-CH₃, –C₆H₅ oder -O-C₆H₅ bedeuten;
- w, x Zahlen von 0 bis 500 bedeuten, wobei entweder w oder x größer Null sein muss, und
 - einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils 1 bis 50 C-Atomen oder eine Gruppe der Formeln -OH, -NH₂, -N(CH₃)₂, -R⁷ oder eine Gruppe --Z-R¹ bedeutet, wobei Z und R¹ die obengenannten Bedeutungen haben und
 - eine Gruppe der Formel -O-Si(CH₃)₃, -O-Si(Phenyl)₃, -O-Si(O-Si(CH₃)₃)₂CH₃) und -O-Si(O-Si(Ph)₃)₂Ph) bedeutet.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
 gekennzeichnet, dass es sich bei den fluorhaltigen Komponenten E) um
 Verbindungen der Formel (II)

$$R^{1}-Y-C_{r}H_{2r}C_{s}F_{2s}CF_{3} \qquad (II)$$

- 30 handelt, wobei
 - R¹ eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-,

()

Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, darstellt;

- Y eine chemische Brücke, bevorzugt -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-,
 - -O-CH₂-CH(O-)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-, -O-SO₂-O-,
- 5 -O-S(O)-O-, -PH-, -P(CH₃)-, -PO₃-, -NH-, -N(CH₃)-, -O-(C₁-C₅₀)Alkyl-O-,
 - -O-Phenyl-O-, -O-Benzyl-O-, -O-(C5-C8)Cycloalkyl-O-, -O-(C1-C50)Alkenyl-O-
 - -O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_n-, -O-(CH₂-CH₂-O)_n- und
 - -O-([CH-CH₂-O]_n-[CH₂-CH₂-O]_m)_o-, wobei n, m und o unabhängig
- voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten, darstellt und
 - r,s stöchiometrische Koeffizienten darstellen, die unabhängig voneinander Zahlen zwischen 0 und 200 sind.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
 gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren F) um Verbindungen der Formel (III) handelt,

$$R^1 - Y - [(A)_v - (B)_w - (C)_x - (D)_z] - R^2$$
 (III)

wobei R¹ eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, darstellt;

Y eine verbrückende Gruppe, bevorzugt -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)-O-, -O-CH₂-CH(O-25)-CH₂OH, -O-CH₂-CH(OH)-CH₂O-, -O-SO₂-O-, -O-SO₂-O-, -O-SO-O-, -PH-, -P(CH₃)-,

-PO₃-, -NH- und -N(CH₃)- darstellt;

A, B, C und D unabhängig voneinander diskrete chemische Wiederholungseinheiten, bevorzugt hervorgegangen aus Acrylamid,

Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid, insbesondere bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid darstellen;

- v, w, x und z unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, betragen, wobei die Summe aus v, w, x und z im Mittel \geq 1 ist; und R^2 einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C_1 - C_{50})-Kohlenwasserstoffrest, OH, -NH₂ oder -N(CH₃)₂ darstellt oder gleich [-Y- R^1] ist.
- 7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polymeren Additiven G) um Homo- oder Copolymere aus N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acryloyldimethyltaurinsäure, N-Vinylcaprolactam,
- N-Vinylmethylacetamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid, Hydroxymethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC); Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole handelt.
- 15 8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs G) erfolgt.
- 9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch20 gekennzeichnet, dass die Copolymere vernetzt sind.
 - 10. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere durch Fällungspolymerisation in tert.-Butanol hergestellt werden.
 - 11. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass, bezogen auf die fertigen Mittel, 0,01 bis 10 Gew.-% der Copolymere verwendet werden.
- 30 12. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere wasserlöslich oder wasserquellbar sind.

25

i Amás ()

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/044270 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 51/00, C08F 291/00, 290/06, A61K 7/48, C08F 2/22, 265/04, 271/02

Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE). SCHADE, Manfred [DE/DE]; An der Landwehr 23a, 65830 Kriftel (DE).

(74) Anwalt: OTTO, Adalbert; Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843

- (21) Internationales Aktenzeichen:
- PCT/EP01/13865
- (22) Internationales Anmeldedatum:

28. November 2001 (28.11.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 59 825.0

1. Dezember 2000 (01.12.2000) DE

- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, US.

Sulzbach am Taunus (DE).

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
 Recherchenberichts: 14. November 2002

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LÖFFLER, Matthias [DE/DE]; Karl-Doenges-Strasse 13, 65527 Niedernhausen (DE). MORSCHHÄUSER, Roman [DE/DE];

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF COMB COPOLYMERS BASED ON ACRYLOYLDIMETHYLTAURINE ACID IN COSMETIC, PHARMA-CEUTICAL AND DERMATOLOGICAL PRODUCTS

- (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON KAMMFÖRMIGEN COPOLYMEREN AUF BASIS VON ACRYLOYLDIMETHYLTAURINSÄURE IN KOSMETISCHEN, PHARMAZEUTISCHEN UND DERMATOLOGISCHEN MITTELN
- (57) Abstract: The invention relates to the use of copolymers which are obtained by radical copolymerisation of A) acryloyldimethyltaurine acid and/or acryloyldimethyltaurates, B) optionally, one or more additional olefinically unsaturated, non-cationic comonomers, C) optionally, one or more components containing silicon, E) optionally, one or more components containing fluorine and F) optionally, one or more macromonomers, G) the copolymerisation taking place in the presence of at least one polymeric additive, H) provided that component A) is copolymerised with at least one component selected from one of the groups D) to G); as thickeners, dispersing agents, suspending agents, emulsifiers, stabilizers, solubilizers, conditioning agents, consistency-giving agents, lubricants, bonding agents and/or conditioners in cosmetic, pharmaceutical and dermatological products.
- (57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten, B) gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, Comonomeren, C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, D) gegebenenfalls einer oder mehreren siliziumhaltigen Komponente(n), E) gegebenenfalls einer oder mehreren oder fluorhaltigen Komponente(n), F) gegebenenfalls einem oder mehreren Makromonomeren, G) wobei die Copolymersation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs erfolgt, H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen D) bis G) copolymerisiert wird, als Verdicker, Dispergiermittel, Suspendiermittel, Emulgator, Stabilisator, Solubilisator, Konditionierer, Konsistenzgeber, Gleitmittel, Haftmittel und/oder Conditioner in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln.

7O 02/044270 A3

al Application No PCT/EP 01/13865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER 1PC 7 C08L51/00 C08F291/00 C08F265/04 C08F271/02 C08F2/22 A61K7/48 C08F290/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) $\frac{1}{7} \frac{1}{100} \frac{1}{$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUM	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
X	EP 0 815 828 A (OREAL)	1,9-12
•	7 January 1998 (1998-01-0/)	4
Υ	l * Amenniiche 2.3 · Seite 3. Zeile 8-20 :	7
	Seite 4, Zeile 39-42; Seite 5, Zeile 1-58	
	; Seite 6, Zeile 19-58 ; Ansprüche 11-34 *	
.,	EP 0 815 845 A (OREAL)	1,4,9-12
X	1 7 January 1998 (1998-01-07)	
v	* Anenrüche 28.29 : Seite /, Zeile 8-11 ;	4
•	l seite 3 7eile 40-55 : Seile 5, Zeile	
	12_16 · Spite 5. Zeile 39 - Seite b, Zeile	·
	27; Seite 7, Zeile 18-58; Ansprüche 9-31	i
	*	
	-/	

Turther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the International search 26 March 2002	Date of mailing of the international search report 1 2. 07. 2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Fijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hammond, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

RNSDOCID WO 02427043 1

Intel 11 Application No
PCI/EP 01/13865

	A DOMINITUTE CONCESSOR TO DE CONCESSOR TO DECONCESSOR TO DECO	PC1/EP 01/13003
Category *	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Category	Ottaver of Goodinarit, minimizations, miles appropriate, or the relevant passages	·
X	EP 0 356 241 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 28 February 1990 (1990-02-28) * Seite 4, Zeile 49-52; Seite 2, Zeile 48-50; Seite 3, Zeile 11-18; Seite 3, Zeile 24-29; Seite 3, Zeile 46-50; Ansprüche 10,1-9; Beispiele 15,16 *	1,12
X	EP 0 815 844 A (OREAL) 7 January 1998 (1998-01-07) * Ansprüche 17-21 ; Seite 3, Zeile 9-30 ; Seite 4, Zeile 40-44 ; Seite 5, Zeile 1-58 ; Seite 6, Zeile 5-45 ;	1,9-12
X	EP 0 829 258 A (OREAL) 18 March 1998 (1998-03-18) * Anspruch 22 ; Seite 3, Zeile 46-51 ; Seite 5, Zeile 25-29, 18-19 *	1,9-12
X	EP 0 919 217 A (OREAL) 2 June 1999 (1999-06-02) * Spalte 8, Zeile 34-39 ; Spalte 2, Zeile 50-55 ; Spalte 3, Zeile 38-39 ; Ansprüche 1-28 *	1,9-12
X	US 4 521 578 A (CHEN ROBERT G ET AL) 4 June 1985 (1985-06-04) * Ansprüche 27,20 ; Spalte 9, Zeile 23-44, 5-10 ; Ansprüche 1-27 *	1,12
Y	WO 00 12588 A (SCHEHLMANN VOLKER; BASF AG (DE); SANNER AXEL (DE); NGUYEN KIM SON) 9 March 2000 (2000-03-09) page 1, line 6-11; claims 10,1-14	4
Υ	FR 2 791 558 A (OREAL) 6 October 2000 (2000-10-06) * Ansprüche 1-21 ; Seite 2, Zeile 21-47 * page 6, line 6-44	4
A	US 5 368 850 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 29 November 1994 (1994-11-29) * Spalte 3, Zeile 17-35, 1-5 * claims 1-17	1,4,9-12
A	US 3 931 089 A (KARL CURTIS LEE) 6 January 1976 (1976-01-06) claims 1-4	1,4,9-12
Α	EP 0 642 781 A (OREAL) 15 March 1995 (1995-03-15) column 3, line 48-56; claim 1	1,4,9-12

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

International application No. PCT/EP 01/13865

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons: Claims Nos. Claims N	Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)	
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, hancey. Claims Nos: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: Claims Nos: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(e). Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet) This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows: See supplemental sheet FURTHER INFORMATION PCT/ISA/210 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	Thisint	ternational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:	
because they relate to parts of the international application that do not comply with the presented requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: 3.	1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
because they relate to parts of the international application that do not comply with the presented requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: 3.			
because they relate to parts of the international application that do not comply with the presented requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: 3.			
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet) This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows: See supplemental sheet FURTHER INFORMATION PCT/ISA/210 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	2.	because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such	
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet) This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows: See supplemental sheet FURTHER INFORMATION PCT/ISA/210 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.		·	
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet) This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows: See supplemental sheet FURTHER INFORMATION PCT/ISA/210 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.			<u> </u>
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows: See supplemental sheet FURTHER INFORMATION PCT/ISA/210 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims. 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	3. [Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).	*
See supplemental sheet FURTHER INFORMATION PCT/ISA/210 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims. 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	Box I	I Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)	
See supplemental sheet FURTHER INFORMATION PCT/ISA/210 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims. 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	This I	International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:	
1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims. 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. X No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.			
searchable claims. 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. X No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	S	ee supplemental sheet FURTHER INFORMATION PCT/ISA/210	
searchable claims. 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. X No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.			
searchable claims. 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. X No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.			
searchable claims. 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. X No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.			
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	1. [(
As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 1. X No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1. 4. 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	2. [As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment	٠.
1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	3. [A section are of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report	
1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.			
1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	į		
1, 4, 9-12 Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.			
Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	4.	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
X 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10		1, 4, 9-12	
X 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10		The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.	
	Rei	The additional search fees were accompanied by the approach a protest. No protest accompanied the payment of additional search fees.	

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1992)

FURTHER INFORMATION PCT/ISA/210

The International Searching Authority found that this International Application contains several inventions or groups of inventions, as follows:

1. Claims nos: 1, 4, 9-12

Use of copolymers, obtained by the radical copolymerisation of (A) acryloyldimethyltaurine acid and/or acryloyldimethyltaurates; and (D) the component containing silicon as defined, as thickener, dispersing agent, stabilizer, conditioner etc. in cosmetic, pharmaceutical and dermatological products.

2. Claims nos: 1, 5, 9-12

Use of copolymers, obtained by the radical copolymerisation of (A) acryloyldimethyltaurine acid and/or acryloyldimethyltaurates; and (E) the component containing fluorine as defined, as thickener, dispersing agent, stabilizer, conditioner etc. in cosmetic, pharmaceutical and dermatological products.

3. Claims nos: 1, 6, 9-12

Use of copolymers, obtained by the radical copolymerisation of (A) acryloyldimethyltaurine acid and/or acryloyldimethyltaurates; and (F) the macromonomer component as defined, as thickener, dispersing agent, stabilizer, conditioner etc. in cosmetic, pharmaceutical and dermatological products.

4. Claims nos: 1, 7-12

Use of copolymers, obtained by the radical copolymerisation of (A) acryloyldimethyltaurine acid and/or acryloyldimethyltaurates; and (G) the additive as defined, as thickener, dispersing agent, stabilizer, conditioner etc. in cosmetic, pharmaceutical and dermatological products.

5. Claims nos: 1, 2, 9-12

Use of copolymers, obtained by the radical copolymerisation of (A) acryloyldimethyltaurine acid and/or acryloyldimethyltaurates; and (B) one or additional olefinically unsaturated, non-cationic, optionally cross-linking comonomers as defined; provided that component (A) is copolymerised with at least one component selected from one of the groups (D) to (G) as thickener, dispersing agent, stabilizer, conditioner etc. in cosmetic, pharmaceutical and dermatological products.

6. Claims nos: 1, 3, 9-12

Use of copolymers, obtained by the radical copolymerisation of (A) acryloyldimethyltaurine acid and/or acryloyldimethyltaurates; and (C) one or

International application No.

PCT/EP 01/13865

()

additional olefinically unsaturated, cationic comonomers as defined; provided that component (A) is copolymerised with at least one component selected from one of the groups (D) to (G) as thickener, dispersing agent, stabilizer, conditioner etc. in cosmetic, pharmaceutical and dermatological products.

Form PCT/ISA/210

.filtormation on patent family members

Inter al Application No
PCT/EP 01/13865

					PUITER	01/13005
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0815828	Α	07-01-1998	FR AT	275032 17686	3 T	02-01-1998 15-03-1999
			BR	970655		20-07-1999
			CA DE	222797 6970011		08-01-1998 01-04-1999
			DE	6970011		24-06-1999
			ΕP	081582		07-01-1998
			ES	213142	B T3	16-07-1999
			WO	980009		08-01-1998
			JP	1051170		10-11-1998
			JP PL	311500: 32537		04-12-2000 20-07-1998
			RŪ	215278		20-07-2000
			ÜŠ	612078		19-09-2000
EP 0815845	Α	07-01-1998	FR	275032		02-01-1998
			AT	18911 970253		15-02-2000 29-09-1998
			BR CA	220943		28-12-1997
			DE	6970120		02-03-2000
			DE	6970120	5 T2	31-05-2000
			EP	081584		07-01-1998
			ES	214483		16-06-2000
			JP JP	2941234 1006761		25-08-1999 10-03-1998
			KR	251980		01-07-2000
			PL	32077		05-01-1998
·			RU	216764		27-05-2001
EP 0356241	A	28-02-1990	CA	133646		25-07-1995
			DE DE	68927426 68927426		12-12-1996 20-03-1997
			EP	035624		28-02-1990
			ĒS	209473		01-02-1997
			US	507540	l A	24-12-1991
EP 0815844	Α	07-01-1998	FR	275032		02-01-1998
			BR	970254		29-09-1998
			DE DE	6970005! 6970005!		07-01-1999 15-04-1999
		•	EP	081584		07-01-1998
			ES	212765	3 T3	16-04-1999
			JP	316764		21-05-2001
			JP	1006768		10-03-1998
			RU US	2141812 587971		27-11-1999 09-03 - 1999
EP 0829258		18-03-1998	FR	275337	2 A1	20-03-1998
		_	CA	221445		17-03-1998
			DE	6970012		08-04-1999
			DE Ep	6970012		24-06-1999
			ES	082925 213198		18-03-1998 01-08-1999
			JP	296553		18-10-1999
			JР	1010153		21-04-1998
			US	618011		30-01-2001
EP 0919217	Α	02-06-1999	FR	276580	2 A1	15-01-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

Information on patent family members

Inter Ial Application No PCT/EP 01/13865

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0919217	A		CA EP JP JP US	2241305 A1 0919217 A1 3001856 B2 11071229 A 6123960 A	08-01-1999 02-06-1999 24-01-2000 16-03-1999 26-09-2000
US 4521578	Α	04-06-1985	DK EP NO	456884 A 0137412 A2 843841 A	27-03-1985 17-04-1985 27-03-1985
WO 0012588	Α	09-03-2000	DE DE CN WO EP	19838852 A1 19923276 A1 1324377 T 0012588 A1 1117726 A1	02-03-2000 23-11-2000 28-11-2001 09-03-2000 25-07-2001
FR 2791558	Α	06-10-2000	FR BR CA CN EP JP	2791558 A1 0001098 A 2301817 A1 1275370 A 1074238 A1 2000313810 A	06-10-2000 24-04-2001 30-09-2000 06-12-2000 07-02-2001 14-11-2000
US 5368850	Α	29-11-1994	FR AT DE DE EP JP	2698004 A1 161708 T 69316177 D1 69316177 T2 0603019 A1 6211626 A	20-05-1994 15-01-1998 12-02-1998 16-04-1998 22-06-1994 02-08-1994
US 3931089	Α	06-01-1976	NONE		
EP 0642781	Α	15-03-1995	FR AT CA DE DE EP ES JP US US	2709982 A1 175864 T 2132144 A1 69416060 D1 69416060 T2 0642781 A1 2129602 T3 2693116 B2 7163859 A 6001379 A 5531993 A 5863545 A	24-03-1995 15-02-1999 16-03-1995 04-03-1999 27-05-1999 15-03-1995 16-06-1999 24-12-1997 27-06-1995 14-12-1999 02-07-1996 26-01-1999

Inter ıales Aktenzeichen PCT/EP 01/13865

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES 1 PK 7 C08L51/00 C08F291/00 C08F290/06 A61K7/48 C08F2/22 C08F271/02 C08F265/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) I PK $\,7\,$ C08L C08F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evd. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Betr. Anspruch Nr.	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Kategorie*
1,9-12	EP 0 815 828 A (OREAL) 7. Januar 1998 (1998-01-07)	х
4	* Ansprüche 2,3; Seite 3, Zeile 8-26; Seite 4, Zeile 39-42; Seite 5, Zeile 1-58; Seite 6, Zeile 19-58; Ansprüche 11-34 *	Y
1,4,9-12	EP 0 815 845 A (OREAL) 7. Januar 1998 (1998-01-07)	х
4	* Ansprüche 28,29 ; Seite 7, Zeile 8-11 ; Seite 3, Zeile 40-55 ; Seite 5, Zeile 12-16 ; Seite 5, Zeile 39 - Seite 6, Zeile 27 ; Seite 7, Zeile 18-58 ; Ansprüche 9-31 *	Y
	27 ; Seite 7, Zeile 18-58 ; Ansprüche 9-31 *	

entnehmen	Siene Annang Pateritiannue
 Besondere Kategorlen von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Berutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorle in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. März 2002	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 1 2 07 2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Hammond, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

()

Inter hales Aktenzeichen
PCI/LP 01/13865

	ING) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	<u> </u>	01/15005
(Fortsetzu (ategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	nenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	EP 0 356 241 A (ALLIED COLLOIDS LTD)		1,12
(28. Februar 1990 (1990-02-28) * Seite 4, Zeile 49-52; Seite 2, Zeile 48-50; Seite 3, Zeile 11-18; Seite 3, Zeile 24-29; Seite 3, Zeile 46-50; Ansprüche 10,1-9; Beispiele 15,16 *		
	EP 0 815 844 A (OREAL) 7. Januar 1998 (1998-01-07) * Ansprüche 17-21 ; Seite 3, Zeile 9-30 ; Seite 4, Zeile 40-44 ; Seite 5, Zeile 1-58 ; Seite 6, Zeile 5-45 ;		1,9-12
(EP 0 829 258 A (OREAL) 18. März 1998 (1998-03-18) * Anspruch 22; Seite 3, Zeile 46-51; Seite 5, Zeile 25-29, 18-19 *		1,9-12
x	EP 0 919 217 A (OREAL) 2. Juni 1999 (1999-06-02) * Spalte 8, Zeile 34-39; Spalte 2, Zeile 50-55; Spalte 3, Zeile 38-39; Ansprüche 1-28 *		1,9-12
x	US 4 521 578 A (CHEN ROBERT G ET AL) 4. Juni 1985 (1985-06-04) * Ansprüche 27,20 ; Spalte 9, Zeile 23-44, 5-10 ; Ansprüche 1-27 *		1,12
Y	WO 00 12588 A (SCHEHLMANN VOLKER; BASF AG (DE); SANNER AXEL (DE); NGUYEN KIM SON) 9. März 2000 (2000-03-09) Seite 1, Zeile 6-11; Ansprüche 10,1-14		4
Y	FR 2 791 558 A (OREAL) 6. Oktober 2000 (2000-10-06) * Ansprüche 1-21; Seite 2, Zeile 21-47 * Seite 6, Zeile 6-44		4
A	US 5 368 850 A (DUBIEF CLAUDE ET AL) 29. November 1994 (1994-11-29) * Spalte 3, Zeile 17-35, 1-5 * Ansprüche 1-17		1,4,9-12
Α	US 3 931 089 A (KARL CURTIS LEE) 6. Januar 1976 (1976-01-06) Ansprüche 1-4		1,4,9-12
A	EP 0 642 781 A (OREAL) 15. März 1995 (1995-03-15) Spalte 3, Zeile 48-56; Anspruch 1		1,4,9-12

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

ationales Aktenzeichen PCT/EP 01/13865

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:	
Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich	
2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich	
3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.	
Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)	
1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.	
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.	
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.	
Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: 1, 4, 9-12	
Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt. Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.	

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 1 (1))(Juli 1998)

 (\cdot)

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1,4,9-12

Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von (A) Acryloyldimethyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten; und (D) die siliziumhaltige Komponente als definiert, als Verdicker, Dispergiermittel, Stabilisator, Conditioner etc. in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln.

2. Ansprüche: 1,5,9-12

Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von (A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten; und (E) die fluorhaltige Komponente als definiert, als Verdicker, Dispergiermittel, Stabilisator, Conditioner etc. in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln.

3. Ansprüche: 1,6,9-12

Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von (A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten; und (F) die Makromonomerkomponente als definert, als Verdicker, Dispergiermittel, Stabilisator, Conditioner etc. in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln.

4. Ansprüche: 1,7-12

Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von (A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten; und (G) das Additiv als definiert, als Verdicker, Dispergiermittel, Stabilisator, Conditioner etc. in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln.

5. Ansprüche: 1,2,9-12

DISCOURS AND

Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von (A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten; und (B) ein oder mehr olefinisch-ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, Comonomeren als definiert; mit der Massgabe, dass die Komponente (A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen (D) bis (G) copolymerisiert wird, als Verdicker, Dispergiermittel, Stabilisator, Conditioner etc. in kosmetischen, pharmazeutischen und

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

dermatologischen Mitteln.

6. Ansprüche: 1,3,9-12

Verwendung von Copolymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von (A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten; und (C) ein oder mehr olefinisch-ungesättigten, kationischen Comonomeren als definiert; mit der Massgabe, dass die Komponente (A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus einer der Gruppen (D) bis (G) copolymerisiert wird, als Verdicker, Dispergiermittel, Stabilisator, Conditioner etc. in kosmetischen, pharmazeutischen und dermatologischen Mitteln.

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte ales Aktenzeichen
PCT/EP 01/13865

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	٨	Aitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0815828	A	07-01-1998	FR AT BR CA DE DE EP ES WO JP PL RU US	2750325 A1 176863 T 9706550 A 2227975 A1 69700119 D1 69700119 T2 0815828 A1 2131428 T3 9800094 A1 10511703 T 3115001 B2 325374 A1 2152780 C2 6120780 A	02-01-1998 15-03-1999 20-07-1999 08-01-1998 01-04-1999 07-01-1998 16-07-1999 08-01-1998 10-11-1998 04-12-2000 20-07-1998 20-07-2000
EP:0815845	Α	07-01-1998	FR AT BR CA DE DE EP EP JP KR PL	2750326 A1 189117 T 9702539 A 2209430 A1 69701205 D1 69701205 T2 0815845 A1 2144831 T3 2941234 B2 10067616 A 251980 B1 320776 A1 2167642 C2	02-01-1998 15-02-2000 29-09-1998 28-12-1997 02-03-2000 31-05-2000 07-01-1998 16-06-2000 25-08-1999 10-03-1998 01-07-2000 05-01-1998 27-05-2001
EP 0356241	Α	28-02-1990	CA DE DE EP ES US	1336460 A1 68927426 D1 68927426 T2 0356241 A2 2094730 T3 5075401 A	25-07-1995 12-12-1996 20-03-1997 28-02-1990 01-02-1997 24-12-1991
EP 0815844	A	07-01-1998	FR BR DE DE EP ES JP JP RU US	2750327 A1 9702541 A 69700055 D1 69700055 T2 0815844 A1 2127653 T3 3167645 B2 10067685 A 2141812 C1 5879718 A	02-01-1998 29-09-1998 07-01-1999 15-04-1999 07-01-1998 16-04-1999 21-05-2001 10-03-1998 27-11-1999 09-03-1999
EP 0829258	A	18-03-1998	FR CA DE DE EP ES JP JP US	2753372 A1 2214452 A1 69700125 D1 69700125 T2 0829258 A1 2131986 T3 2965533 B2 10101532 A 6180118 B1	20-03-1998 17-03-1998 08-04-1999 24-06-1999 18-03-1998 01-08-1999 18-10-1999 21-04-1998 30-01-2001
	A	02-06-1999	FR	2765802 A1	15-01-1999

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentlamilie)(Juli 1992)

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte ales Aktenzeichen
PCT/EP 01/13865

Im Rechercher angeführtes Pater		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 09192	17 A	I	CA EP JP JP US	2241305 / 0919217 / 3001856 (11071229 / 6123960 /	A1 B2	08-01-1999 02-06-1999 24-01-2000 16-03-1999 26-09-2000
US 45215	78 A	04-06-1985	DK EP NO	456884 / 0137412 / 843841 /	A2	27-03-1985 17-04-1985 27-03-1985
WO 00125	88 A	09-03-2000	DE DE CN WO EP	19838852 / 19923276 / 1324377 0012588 / 1117726 /	А1 Г А1	02-03-2000 23-11-2000 28-11-2001 09-03-2000 25-07-2001
FR 27915	58 A	06-19-2000	FR BR CA CN EP JP	2791558 A 0001098 A 2301817 A 1275370 A 1074238 A 2000313810 A	\ \11 \1	06-10-2000 24-04-2001 30-09-2000 06-12-2000 07-02-2001 14-11-2000
US 53688	50 A	29-11-1994	FR AT DE DE EP JP	2698004 A 161708 T 69316177 D 69316177 T 0603019 A 6211626 A	7 01 72 11	20-05-1994 15-01-1998 12-02-1998 16-04-1998 22-06-1994 02-08-1994
US 393108	39 A	06-01-1976	KEINE			
EP 064278	31 A	15-03-1995	FR AT CA DE DE EP ES JP JP US US	2709982 A 175864 T 2132144 A 69416060 D 69416060 T 0642781 A 2129602 T 2693116 B 7163859 A 6001379 A 5531993 A	11 12 12 13 13 13 14	24-03-1995 15-02-1999 16-03-1995 04-03-1999 27-05-1999 15-03-1995 16-06-1999 24-12-1997 27-06-1995 14-12-1999 02-07-1996 26-01-1999

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentlamilie)(Juli 1992)

THIS PAGE BLANK (USPTO)